N° d'ordre :

THESES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTE DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR LE

GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Claude WOLFF

Maître-Assistant à la Faculté des Sciences de Strasbourg

PREMIÈRE THÈSE

RECHERCHES EXPERIMENTALES SUR LA VISCOSITE NON-NEWTONIENNE DES SOLUTIONS DILUÉES DE POLYMÈRES.

DEUXIÈME THÈSE

SUR LES PROPRIÉTÉS FERROMAGNETIQUES DES ALLIAGES NICKEL-CUIVRE

Soutenues le 12 octobre 1967 devant la Commission d'Examen :

MM H. BENOIT . . . . . Président
R. CERF Examinateur
R. WEISS "
A. MEYER "

N° d'ordre :

THESES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTE DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR LE

GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Claude WOLFF

Maître-Assistant à la Faculté des Sciences de Strasbourg

PREMIÈRE THÈSE

RECHERCHES EXPERIMENTALES SUR LA VISCOSITE NON-NEWTONIENNE
DES SOLUTIONS DILUÉES DE POLYMÈRES.

DEUXIÈME THÈSE

SUR LES PROPRIÉTÉS FERROMAGNETIQUES
DES ALLIAGES NICKEL-CUIVRE

Soutenues le 12 octobre 1967 devant la Commission d'Examen :

MM	H. BENOIT	Président
	R. CERF	Examinateur
	R. WEISS	"
	A. MEYER	"

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

U N I V E R S I T E DE S T R A S B O U R G

FACULTE DES SCIENCES

Doyen : Professeur J.H. VIVIEN
Doyens Honoraires : A. KIRRMANN, P. LACROUTE, H.J. MARESQUELLE, G. MILLOT
Professeurs Honoraires : P. DE BEAUCHAMP, L. BOISSELET, H. CARTAN, G. CERF, C. CHABAUTY, A. CHRETIEN, J. DENY, Ch. EHRESMANN, M. FRECHET, H. GAULT, Mle S. GILLET, A. HEE, R. HOCART, A. KIRRMANN, G. LEMEE, P. L'HERITIER, A. LICHNEROWICZ, L. NEEL, Ch. SADRON, E. TERROINE, R. THIRY, H. VILLAT, H. WEISS, Et. WOLFF, J. YVON.
Maître de Conférences Honoraire : R. WEIL.

Professeurs :

H.J. MARESQUELLE	T.	Biologie végétale
A. ROUSSEL	T.	Calcul différentiel et intégral et théorie des fonctions
H. FORESTIER	T.	Chimie générale
J. ROTHE	T.	Physique du Globe
P. LACROUTE	T.	Astronomie
J.H. VIVIEN	T.	Zoologie et Embryologie expérimentale
A. MAILLARD	T.	Physicochimie du Pétrole
S. GORODETZKY	T.	Physique générale et Physique nucléaire
L. SACKMANN	T.	Mécanique des Fluides
J. BYE	T.	Chimie Physique
R. LOMBARD	T.	Chimie organique
Mle M. PEREY	T.	Chimie nucléaire
S. GOLDSZTAUB	T.	Minéralogie et Pétrographie
P. JOLY	T.	Biologie générale
H. BENOIT	T.	Physicochimie macromoléculaire
P. CUER	T.	Physique générale et Physique corpusculaire
G. MILLOT	T.	Géologie et Paléontologie
R. LECOLAZET	T.T.P.	Physique du Globe
H. SAUCIER	T.T.P.	Minéralogie
R. ROHMER	T.	Chimie minérale
Mle A. GAGNIEU	T.T.P.	Botanique
S. NIKITINE	T.	Physique générale
F. STUTINSKY	T.	Physiologie générale
B. WURTZ	T.T.P.	Chimie biologique
J. BRENET	T.	Electrochimie
G. OURISSON	T.T.P.	Chimie
Cl. LEVI	T.T.P.	Biologie générale

A. COCHE	T.T.P.	Physique nucléaire
R. CERF	T.	Physique générale
J. FRENKEL	T.T.P.	Mathématiques
P. TAGLANG	T.	Physique
J.P. LONCHAMP	T.T.P.	Physique
A. DELUZARCHE	T.T.P.	Chimie
J.B. DONNET	T.T.P.	Chimie Physique
R. ARMBRUSTER	T.T.P.	Physique
A. ROCHE	T.T.P.	Physique du Globe
L. HIRTH	T.	Microbiologie
A. SIGOT	P.S.C.	Zoologie
J. COGNE	T.T.P.	Géologie
A. FUCHS	T.	Mécanique rationnelle
A. GALLMANN	T.T.P.	Physique
P. MIALHE	T.T.P.	Physiologie animale
J.P. EBEL	T.	Chimie biologique
J. PARROD	T.T.P.	Chimie
R. WEY	T.T.P.	Chimie
Mme D. MAGNAC	T.T.P.	Physique
M. DAUNE	P.S.C.	Physique
J.P. ADLOFF	T.T.P.	Chimie nucléaire
D. BERNARD	T.T.P.	Méthodes mathématiques de la physique
M. ZISMAN	T.T.P.	Mathématiques
E. DANIEL	T.	Physique expérimentale
P. CHEVALLIER	P.S.C.	Physique
J. GREMILLARD	T.T.P.	Mathématiques
P. CARTIER	T.	Mathématiques M.P.C.
G. REEB	T.	Topologie
F. NORGUET	T.	Analyse supérieure
R. CHAUVIN	T.	Psychophysiologie
J. WUCHER	P.S.C.	Physique
Mme M. BRINI	P.S.C.	Chimie
G. PERNY	P.S.C.	Physique
R. BARO	P.S.C.	Physique
H. DURANTON	P.S.C.	Botanique
R. WEISS	T.T.P.	Chimie
P. FEDERLIN	T.T.P.	Chimie
J. LERAY	P.S.C.	Physique
J.P. SCHWING	P.S.C.	Chimie
M. SIESKIND	P.S.C.	Physique
G. MONSONEGO	P.S.C.	Physique mathématique
P. GABRIEL	T.T.P.	Mathématiques
C. WIPPLER	T.	Physicochimie des Hauts Polymères Industriels
P.A. MEYER	T.T.P.	Mathématiques
G. WEILL	P.S.C.	Physique
J.M. BLOCH	T.	Chimie

A. CLAUSS	P.S.C.	Chimie
R. OMNES	P.S.C.	Physique théorique
E. FOLLENIUS	P.S.C.	Zoologie
J. LUCAS	P.S.C.	Géologie

Professeurs associés :

S.R. DE GROOT	Physique nucléaire
K. VESELY	Physicochimie macromoléculaire

Maîtres de Conférences :

H. DANAN	Physique
Mme Chr. WINTER	Physique
J.P. EBERHART	Minéralogie
Mme D. CAGNIANT	Chimie
X. FERNIQUE	Mathématiques
J. STREITH	Chimie
J. WEIL	Chimie biologique
F. GAUTIER	Physique propédeutique
G. SUTTER	Physique électronique
D. FOATA	Mathématiques
J.L. VERDIER	Mathématiques
J.M. LEHN	Chimie
Cl. ROBERT	Physique

Maîtres de Conférences associés :

V. AVANISSIAN	Mathématiques
R.A. MASSY WESTROPP	Chimie organique
J. FUTAK	Botanique

Secrétaire G. SAINT-PE

A la mémoire de mon père
A ma femme

A tous ceux, maîtres
et parents, qui se sont dévoués
à mon éducation.

A Monsieur Henri BENOIT

A Monsieur Roger CERF

Ce travail a été effectué au Centre de Recherches sur les Macromolécules où Messieurs les Professeurs Ch. SADRON et H. BENOIT m'ont accueilli avec bienveillance. Je les en remercie très vivement.

Je tiens tout particulièrement à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur le Professeur R. CERF qui a dirigé ce travail. Son apport théorique et les nombreuses discussions que nous avons eues ensemble ont été déterminants dans l'aboutissement de cette thèse.

C'est Monsieur le Professeur J. LERAY qui m'a initié, avec beaucoup de patience, à la biréfringence d'écoulement ; je l'en remercie très vivement.

Monsieur G. SCHEIBLING, ingénieur au C.N.R.S., a bien voulu me confier quelques uns des prototypes successifs de son viscosimètre rotatif, lesquels m'ont permis d'effectuer des mesures de viscosités aux faibles gradients de vitesse.

Madame LOUCHEUX, Messieurs REMPP et SCHUSTER, ainsi que le groupe "Polypeptides" du C.R.M. ont préparé les produits que j'ai étudiés. Bien d'autres chercheurs et techniciens m'ont aidé dans ce travail, notamment Madame VILLAIN qui a effectué la plupart des mesures de diffusion de lumière. Je tiens à exprimer à tous mon amicale reconnaissance.

Messieurs PY, ROULLIN et SCHMIDT (de l'Institut de Physique) ont aidé avec beaucoup de gentillesse à l'impression de ce travail ; je les en remercie très vivement.

PRINCIPALES ABREVIATIONS

a : constante de la représentation asymptotique linéaire (lois 19 et 24)

b : constante de la représentation asymptotique linéaire (loi 19)

b' = b RT/M $|\eta|_o \eta_o$ (loi 24)

c : concentration (g/cm^3)

k : constante de Huggins

p : allongement d'un ellipsoïde de révolution

n : nombre de constituants dans un mélange

s : largeur de la distribution de Lansing et Kraemer

u : constante de la loi 4 donnant $(tg\,\alpha)_c$ } macromolécules

v : constante de la loi 4 donnant $(tg\,\alpha)_o$ } déformables

w : constante de la loi 9 donnant $(tg\,\alpha)_o$ (macromolécules orientables)

D : constante de diffusion de rotation (s^{-1})

E = $1 - |\eta|_r$: effet non-newtonien (généralement mesuré à $\beta = 7$)

G : gradient de vitesse (s^{-1})

M : masse d'un polymère

R : constante des gaz parfaits ($R = 8{,}34.10^7$ cgs)

T : température absolue (°K)

ADN : acide désoxyribonucléique

BE : biréfringence d'écoulement

NC : nitrocellulose

PBLG : polyglutamate de benzyle L

PCBL : polycarbobenzoxylysine

PMM : polyméthacrylate de méthyle

PS : polystyrène

VNN : viscosité non-newtonienne

$\mathcal{T}_6$: terme de viscosité interne

$\mathcal{T}\mathcal{T}_6$ = $M\,|\eta|_o/RT$

$\mathrm{tg}\ \alpha$: pente à l'origine de la courbe $\phi(G)$

Δn : grandeur de la biréfringence

α : coefficient d'expansion

α_ℓ : coefficient d'expansion si les rotations étaient libres

β = $M\,|\eta|_o\,\eta_o\,G/RT = \frac{\pi}{6}\,\eta_o G$

γ : concentration en poids des constituants d'un mélange

ϕ : angle d'extinction en BE

κ : temps de relaxation

κ_o : temps de relaxation d'orientation

κ_d : temps de relaxation de déformation

η : viscosité absolue d'une solution (poises)

η_c : viscosité absolue d'un solvant (poises)

η_{sp} = $(\eta - \eta_c)/\eta_c$

$|\eta|$ = $\lim_{c \to 0} \eta_{sp}/c$

$|\eta|_o$: valeur de $|\eta|$ à $G = 0$

$|\eta|_r$ = $|\eta|/|\eta|_o$

σ : constante de la loi 11 reliant $|\eta|_o$ à M

τ_o = $\eta_o G$: tension de cisaillement (dynes/cm^2)

P L A N

	Pages
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I : RAPPELS THEORIQUES	1
1. Particules rigides	1
2. Macromolécules en chaînes souples	2
CHAPITRE II : OBJET DU TRAVAIL	10
PREMIERE PARTIE : BIREFRINGENCE D'ECOULEMENT	12
CHAPITRE I : EXPERIENCES	12
1. Produits utilisés	12
2. Appareils	13
3. Mesures	14
CHAPITRE II : INTERPRETATION DES RESULTATS	16
1. Résultats	16
2. Discussion	19
3. Conclusion de l'étude par biréfringence d'écoulement	23
DEUXIEME PARTIE : VISCOSITE NON-NEWTONIENNE DES SOLUTIONS DE MACROMOLECULES SOUPLES	24
CHAPITRE I : PRODUITS UTILISES	24
CHAPITRE II : APPAREILS	31
CHAPITRE III : MESURES	34
CHAPITRE IV : DETERMINATION DE LA VISCOSITE INTRINSEQUE	36
1. Viscosité intrinsèque à gradient fini	36
2. Viscosité intrinsèque à gradient nul	38
CHAPITRE V : RESULTATS	39
CHAPITRE VI : DISCUSSION	41

1. Variation de l'effet non-newtonien avec $[\eta]_o \eta_o$ et α_ℓ 42
2. Augmentation de la viscosité intrinsèque avec β 48
3. Etude des courbes $k = f(\beta)$ 50
4. Variation de a et de b avec les différents paramètres 52
5. Remarques sur l'influence de la polydispersité 55
6. Conclusion de l'étude par viscosité non-newtonienne 57

CHAPITRE VII : COMPARAISON PAR VNN ENTRE MACRO-MOLECULES SOUPLES ET PARTICULES RIGIDES 59
1. Comparaison entre les différents types de polymères 59
2. Application à deux polypeptides de grandes masses 61

CONCLUSION GENERALE 64

ANNEXE : REPRESENTATION ASYMPTOTIQUE LINEAIRE 66
CHAPITRE I : DESCRIPTION DE LA REPRESENTATION 66
CHAPITRE II : PARTICULES RIGIDES 68
1. Applications à la théorie 68
2. Applications aux expériences 72
CHAPITRE III : NITROCELLULOSE 74
CHAPITRE IV : MOLECULES EN CHAINES 75
1. Applications à la théorie 75
2. Applications aux expériences 76
CONCLUSIONS RELATIVES A L'EMPLOI D'UNE REPRESENTATION LINEAIRE 78

APPENDICES 79

I. INFLUENCE DE LA POLYDISPERSITE SUR $(\Delta n/G)$, $(tg\ \alpha)_o$ et $|\eta|_o$ 79

II. VISCOSIMETRE ROTATIF : CORRECTION DU FROTTEMENT DÛ AU PALIER D'AIR 84

III. RAPPELS SUR LES CORRECTIONS D'ENERGIE CINETIQUE ET D'ECOULEMENT NON-NEWTONIEN 87

BIBLIOGRAPHIE 90

I N T R O D U C T I O N

La viscosité η d'une solution de macromolécules est généralement fonction du gradient de vitesse G ; une telle solution est donc non-newtonienne. Dans l'étude des solutions diluées, on s'intéresse particulièrement à la viscosité intrinsèque $|\eta|$ définie par

$$|\eta| = \lim_{c \to 0} (\eta - \eta_o)/\eta_o c \qquad (1)$$

où η_o est la viscosité du solvant, et c la concentration en macromolécules.

L'étude de $|\eta|$ en fonction de G dans le cas d'un écoulement hydrodynamique laminaire montre que la viscosité intrinsèque décroît le plus souvent lorsque G croît. L'étude de cet effet dans les solutions très diluées de macromolécules en chaînes souples constitue la partie principale de ce travail.

Dans ce qui suit nous allons rappeler tout d'abord les principaux résultats théoriques.

CHAPITRE I

RAPPELS THEORIQUES

1. Particules rigides

Pour les particules rigides, l'origine de la décroissance de $|\eta|$ est bien établie ([1,2,3]) : l'effet concurrentiel de l'agitation brownienne et du champ

hydrodynamique produit une orientation des particules d'autant plus prononcée que G est plus élevé. Pour les ellipsoïdes de révolution les valeurs numériques de $|\eta|$ ont été calculées ([4]) en fonction du rapport G/D (où D est la constante de diffusion de rotation) et de l'allongement p de l'ellipsoïde au moyen d'un ordinateur ; YANG ([5]) a donné une bonne vérification expérimentale de ces calculs en étudiant un poly-l-glutamate de benzyle (PBLG) dans le métacrésol. Les résultats théoriques peuvent être représentés en portant la viscosité intrinsèque relative $|\eta|_r = |\eta|/|\eta|_o$ (où $|\eta|_o$ est la viscosité intrinsèque à G = O) en fonction de G/D ; en comparant à ces courbes la courbe expérimentale $|\eta|_r = f(G)$ il est possible d'obtenir directement D et p ([6]). Notons encore que l'effet d'orientation détermine également les grandeurs dynamooptiques ([7]) obtenues par biréfringence d'écoulement (BE), encore que les vérifications expérimentales soient moins satisfaisantes qu'en viscosité non-newtonienne ([8]).

2. Macromolécules en chaînes souples

Le problème des macromolécules en chaînes souples est beaucoup plus compliqué. De nombreux modèles moléculaires ont été employés pour tenter de décrire les propriétés de ces chaînes dans un écoulement. Rappelons tout d'abord que l'effet d'orientation existe également lorsque le temps de vie κ_d des configurations de la chaîne est très grand devant le temps d'établissement de l'orientation κ_o ; ce cas a été traité par KUHN et KUHN ([9]) au moyen du modèle de l'haltère élastique ; ces auteurs traduisent l'existence des barrières de potentiel s'opposant à la libre rotation par un coefficient phénoménologique de viscosité interne. Toutefois ce modèle d'haltère

élastique n'a permis de traiter que les cas extrêmes des viscosités internes nulle et infinie. Dans ce qui suit nous allons rappeler tout d'abord deux autres modèles avec viscosité interne qui ont fourni des résultats plus détaillés.

A. Modèle de la sphère élastique

Dans l'étude des propriétés dynamooptiques au moyen du modèle de la sphère élastique, CERF ([10]) décrit pour les macromolécules en chaînes aux faibles gradients un comportement différent de celui auquel conduit l'effet d'orientation : si $\kappa_d \ll \kappa_o$ c'est la déformabilité de la chaîne qui détermine dans une large mesure les grandeurs observées ; alors que κ_o est proportionnel à la viscosité η_o du solvant, l'expression du temps de relaxation κ_d se présente sous la forme de la somme de deux termes, l'un proportionnel à η_o, l'autre à la viscosité interne de la particule (terme de viscosité interne). Le modèle de la sphère élastique peut d'ailleurs également décrire le cas où $\kappa_d \gg \kappa_o$.

En biréfringence d'écoulement la variation de l'angle d'extinction ϕ avec G fournit une courbe, dite courbe d'extinction $\phi(G)$, dont la tangente à l'origine extrapolée à concentration nulle $(tg\,\alpha)_o$ est directement reliée aux temps de relaxation ([11]) :

$$(tg\,\alpha)_o = \kappa/2$$
$$\kappa^{-1} = \kappa_d^{-1} + \kappa_o^{-1} \qquad (2)$$

La figure 1 représente la variation de $(tg\,\alpha)_o$ en fonction de η_o telle qu'elle résulte des équations 2. L'ordonnée à l'origine OA de la droite D est proportionnelle au terme de viscosité

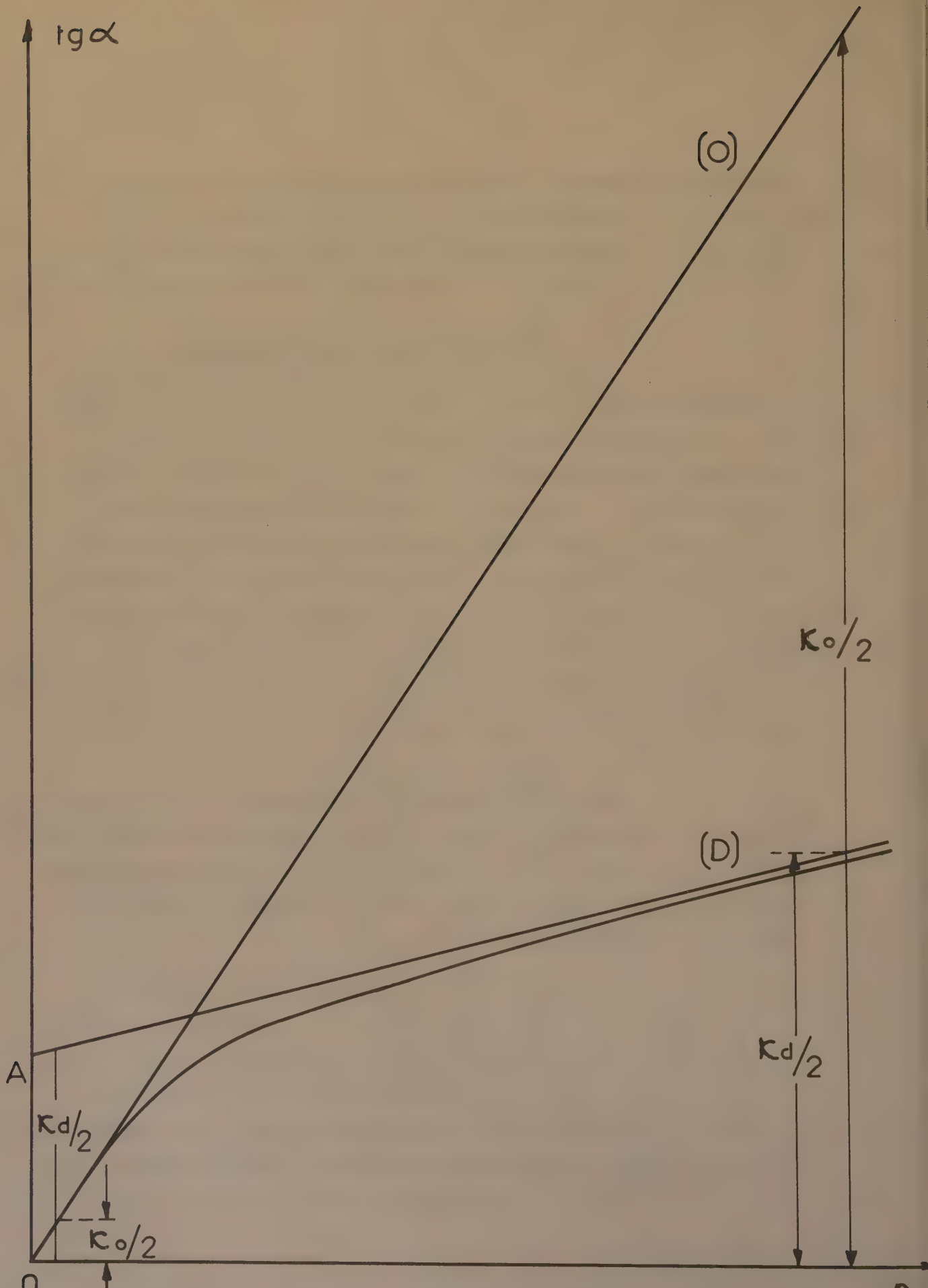


Fig. 1 - Théorie avec viscosité interne. Variation de (tg α) avec η_o

interne. La détermination de $(tg\ \alpha)_o$ dans des solvants de différentes viscosités doit permettre par conséquent de distinguer l'effet d'orientation (droite O) -où la particule est quasi rigide (grandes viscosités internes)- de l'effet de déformation (droite D) -où la particule est souple (petites viscosités internes).

Les premières expériences de CERF ([12]) ont montré que le polystyrène (PS) présentait, dans le domaine de viscosité étudié (1,1 à 3,5 centipoises) le comportement caractéristique d'une macromolécule souple (droite D sur la figure 1). LERAY ([13]) a confirmé ce résultat au moyen d'un appareillage plus sensible et dans un domaine de viscosité accrue (0,65 à 4,5 centipoises) ; par une étude en fonction de la masse, il a également montré que le terme de viscosité interne (segment OA sur la figure 1) était proportionnel à la masse du polymère. Plus récemment TSVETKOV et coll. ([14]) ont mis en évidence, par des expériences analogues, l'existence des deux régions rigide (droite O sur la figure 1) et souple (droite D) dans le polyméthacrylate de méthyle (PMM).

B. Modèle à sous-chaînes gaussiennes avec viscosité interne

Un modèle plus réaliste consistant en une succession de sous-chaînes gaussiennes a été introduit par ROUSE ([15]) ; toutefois cet auteur négligeait la viscosité interne dont le rôle primordial a été mis en évidence par les études que l'on vient de rappeler ; c'est pour cette raison que le traitement théorique de ZIMM ([16]), fondé sur ce modèle, ne conduit à aucun effet non-newtonien.

En complétant le modèle de ROUSE par l'introduction d'une viscosité interne, CERF ([17]) a pu préciser ses résultats antérieurs concernant la BE et obtenir un comporte-

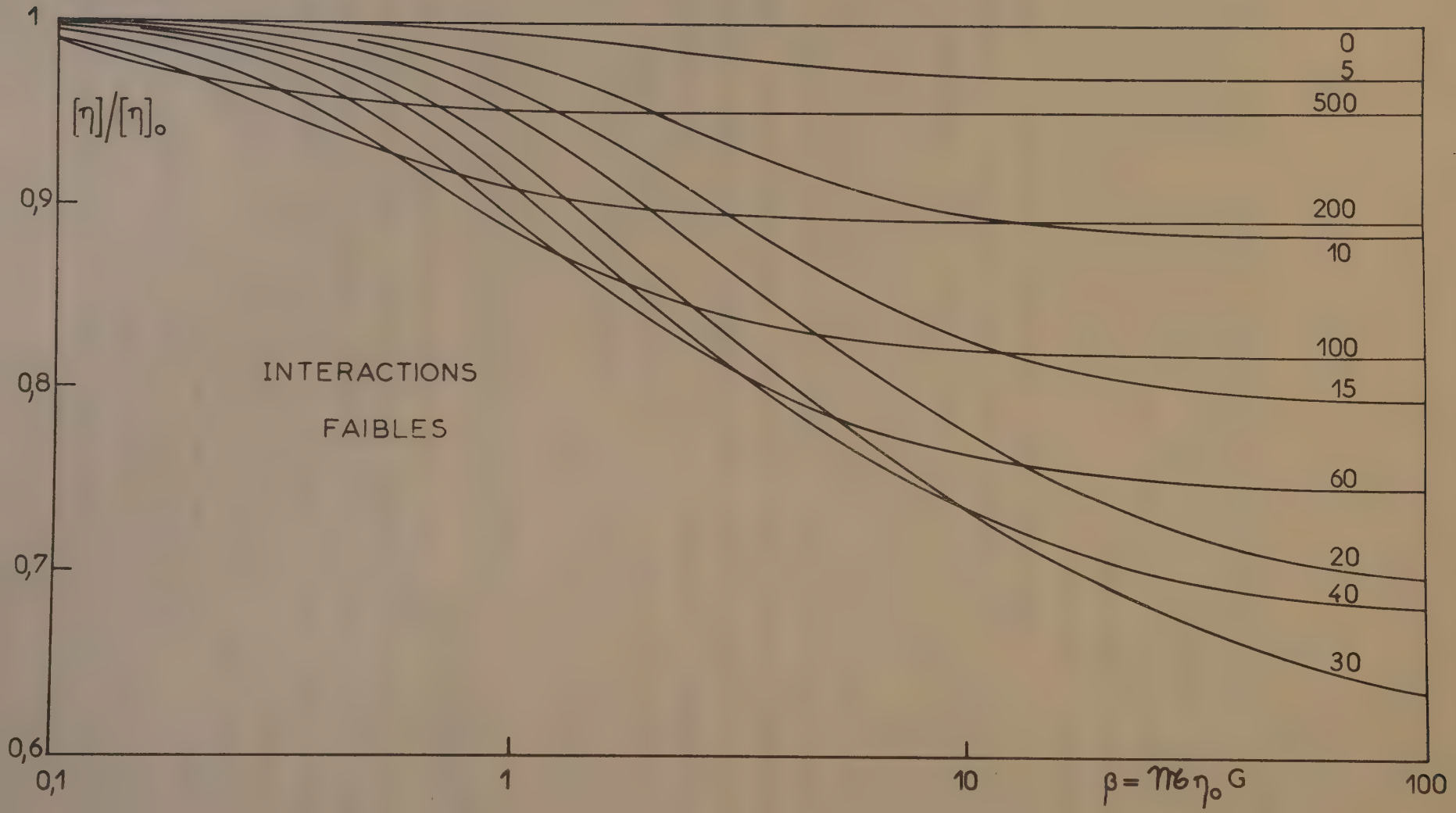


Fig. 2 - Réseau théorique $|\eta|/|\eta|_0 = f(\beta)$. Les valeurs du paramètre de viscosité interne sont inscrites en regard de chaque courbe.

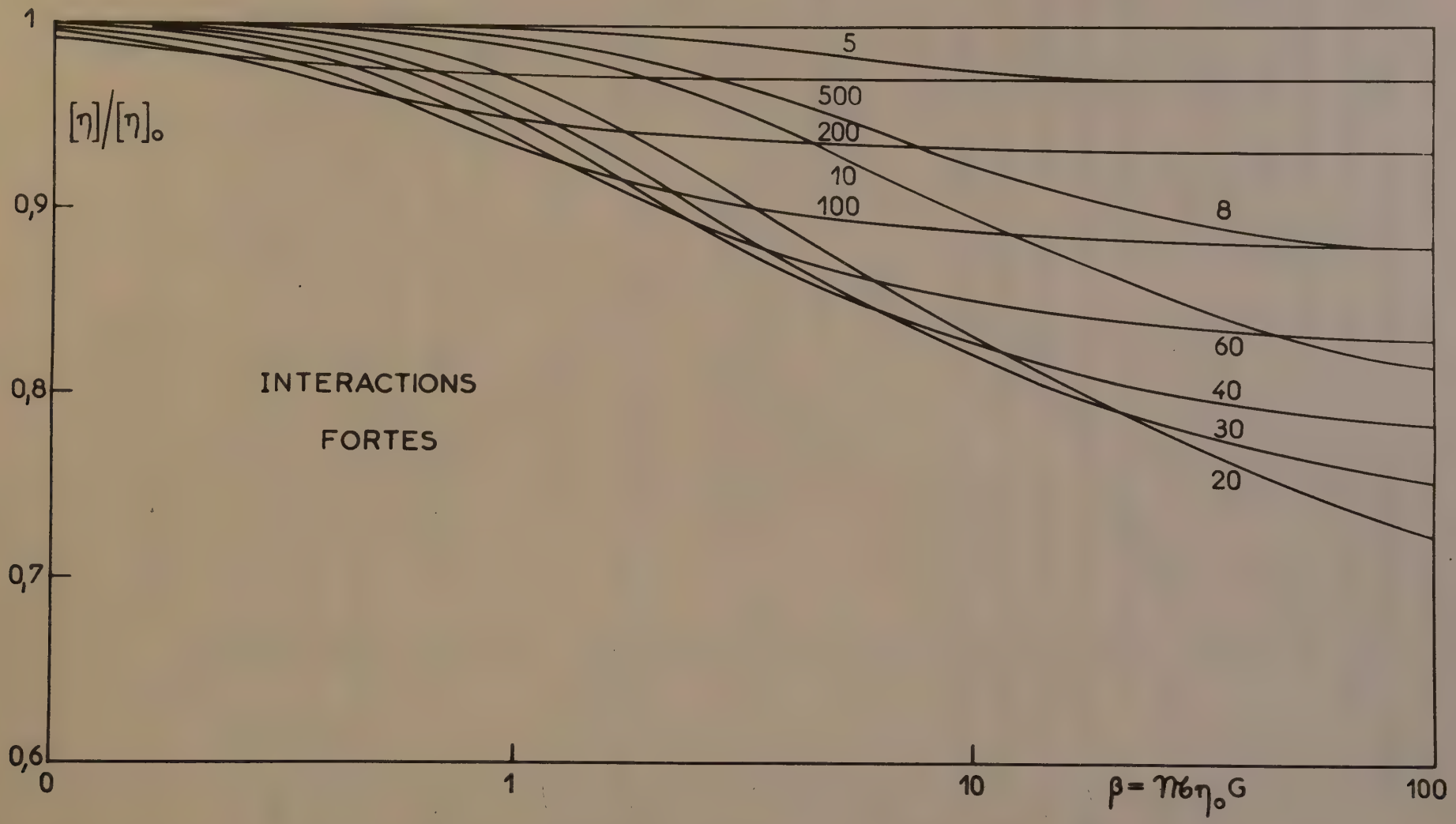


Fig. 3 - Réseau théorique $|\eta|/|\eta|_o = f(\beta)$. Les valeurs du paramètre de viscosité interne sont inscrites en regard de chaque courbe.

ment non-newtonien pour les molécules en chaînes souples. Il montre notamment qu'en viscosité non-newtonienne (VNN) comme en biréfringence d'écoulement une étude en fonction du produit $|n|_o \eta_o$ est susceptible de fournir des renseignements sur la viscosité interne de la molécule.

Dans le cas de la BE en effet, $(tg\,\alpha)_o$ s'exprime de la manière suivante :

$$(tg\,\alpha)_o = u\,M\,|n|_o \eta_o / RT + v\,\mathcal{H} \qquad (3)$$

u et v sont des coefficients numériques dont les valeurs sont

	u	v
interactions hydrodynamiques faibles	0,2	$6,2.10^{-3}$
interactions hydrodynamiques fortes	0,1	$4,5.10^{-3}$

$\mathcal{H}$ est le terme de viscosité interne :

$$\mathcal{H} = \mathcal{F}\,L_o^2 / kT \qquad (4)$$

Dans les équations précédentes, M est la masse moléculaire et R la constante des gaz parfaits ; $\mathcal{F}$ est le coefficient de viscosité interne indépendant de la masse, L_o^2 l'écart quadratique moyen entre les extrémités de la chaîne au repos, k la constante de BOLTZMANN et T la température absolue.

En viscosité non-newtonienne, à chaque valeur du paramètre $\mathcal{H} / \mathcal{M}\,\eta_o$ (où $\mathcal{M} = M\,|n|_o / RT$) correspond une courbe $|n|_r = f(\beta)$ où $\beta = \mathcal{M}\,\eta_o G$; dans cette représentation les courbes théoriques se croisent une à une. Ces résultats ont été récemment complétés et discutés par CERF ([18]) notamment du point de vue de leur validité aux valeurs élevées de β et de $\mathcal{H} / \mathcal{M}\,\eta_o$. Les figures 2 et 3 représentent les réseaux

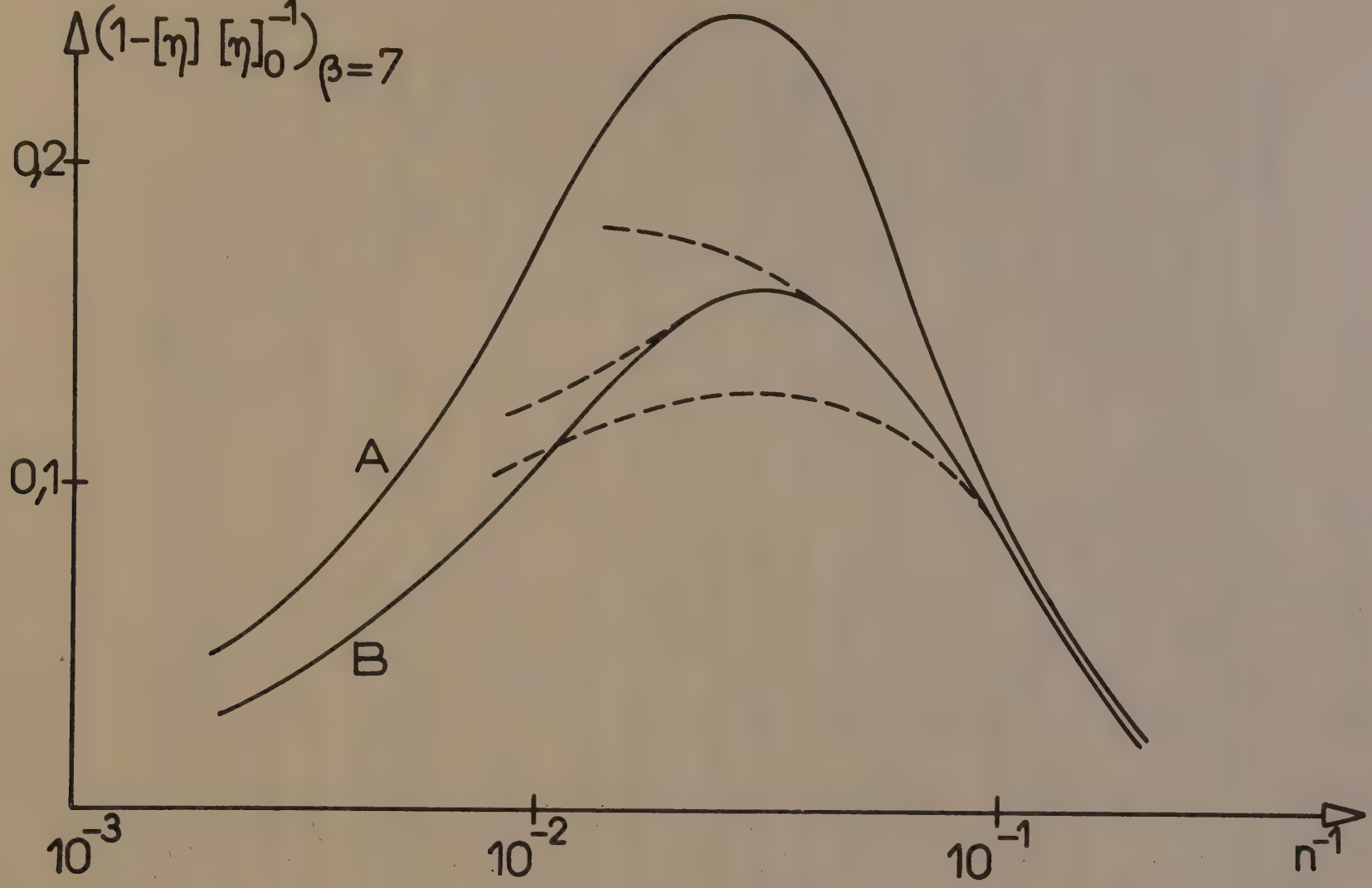


Fig. 4 - Courbes théoriques représentant l'effet non-newtonien $E = 1 - |n|_r$ pris à $\beta = 7$ en fonction de $\mathcal{M} n_0 / \mathcal{R}$ (inverse du paramètre de viscosité interne).

théoriques (en cours de publication) dans le cas des interactions hydrodynamiques respectivement faibles et fortes ; pour chaque courbe on a indiqué la valeur du paramètre $\mathcal{H} / \mathcal{H} \eta_o$.

On voit que, pour une valeur donnée du paramètre β, la courbe représentant l'effet non-newtonien mesuré par $E = 1 - |\eta|_r$ en fonction de $\mathcal{H} / \mathcal{H} \eta_o$ passe par un maximum ; la figure 4 représente les courbes donnant E en fonction de $(\mathcal{H} / \mathcal{H} \eta_o)^{-1}$ obtenues à partir des valeurs théoriques pour $\beta = 7$ (courbe A : faibles interactions hydrodynamiques ; courbe B : fortes interactions). Comme la théorie cesse d'être valable aux grandes viscosités internes les courbes en traits discontinus représentent les différentes possibilités de raccord entre les valeurs de E pour les particules déformables et celles pour les macromolécules orientables ([18]).

Bien que les mesures aient été effectuées dans des solvants de qualités différentes et que la théorie ne s'applique vraiment qu'en mauvais solvant (où la statistique de la chaîne est gaussienne) la comparaison entre expérience et théorie semble néanmoins possible si l'on remarque que la quantité L_o^2 (éq. 4) apparaît en réalité dans la théorie sous la forme $L_o^2 = N\ell_o^2$ (où N est le nombre de sous-chaînes et où ℓ_o^2 est l'écart quadratique entre extrémités de la sous-chaîne au repos), sans qu'il soit possible de dire si en bon solvant $\mathcal{H}$ contiendrait le facteur L_o^2 ou $N\ell_o^2$. Toutefois, les expériences de LERAY ([13]) effectuées dans de bons solvants, montrent que $\mathcal{H}$ est proportionnel à M dans le PS ; il en est sensiblement de même dans le cas du PMM ([19]) ; la préférence doit alors être donnée au facteur $N\ell_o^2$. Dans ces conditions en solvant Θ on a

$$(\mathcal{H}/M)_\Theta = \mathcal{F} N \ell_{o,\Theta}^2 / KTM$$

et en solvant non Θ

$$(\mathcal{H}/M) = \mathcal{F}\, N\, \ell_o^2 / KTM$$

donc $$(\mathcal{H}/M) / (\mathcal{H}/M)_\Theta = \ell_o^2 / \ell_{o,\Theta}^2$$

Or on peut écrire, K, K' et ε étant des constantes et m la masse d'une sous-chaîne (m = M/N)

$$\ell_{o,\Theta}^2 = Km \qquad \ell_o^2 = K'm^{1+2\varepsilon} \qquad L_{o,\Theta}^2 = KM \qquad L_o^2 = K'M^{1+2\varepsilon}$$

d'où l'on déduit $\ell_o^2 / \ell_{o,\Theta}^2 = (L_o^2 / L_{o,\Theta}^2).(\frac{1}{N})^{2\varepsilon}$.

Pour les polymères que nous étudierons, les valeurs de $L_o^2 / L_{o,\Theta}^2$ sont inférieures à 4, N est compris entre 200 et 2000 et on peut adopter pour ε la valeur 0,086 ; de ce fait $\mathcal{H}/M$ sera toujours voisin de $(\mathcal{H}/M)_\Theta$, à probablement mieux que 30 % et l'on pourra donc admettre que $\mathcal{H}\,|\eta|_o\eta_o / \mathcal{H}$ reste toujours proportionnel à $|\eta|_o\eta_o$ même lorsque la qualité du solvant varie. L'effet non-newtonien expérimental E sera donc porté en fonction de $|\eta|_o\eta_o$.

Selon la théorie, la détermination de la viscosité interne d'une molécule en chaîne peut par conséquent se faire par trois méthodes différentes, à savoir :

- l'extrapolation de $(\mathrm{tg}\,\alpha)_o$ à $|\eta|_o\eta_o = 0$,
- la comparaison directe de la courbe expérimentale $|\eta|_r = f(\beta)$ avec les réseaux théoriques,
- la comparaison de l'abscisse du maximum de la courbe $E = f(|\eta|_o\eta_o)$ avec celle de la courbe théorique correspondante.

C. Autres modèles à sous-chaînes

Le modèle à sous-chaînes gaussiennes avec viscosité interne conduit à des résultats théoriques qui sont pour la plupart -et en particulier en biréfringence d'écoulement- en accord avec l'expérience. Il faut cependant noter que certaines modifications du modèle sans viscosité interne, entraînent aussi, chacune prise isolément, un comportement non-newtonien.

a) La variation des interactions hydrodynamiques entre chaînons due à l'expansion des chaînes dans l'écoulement fournit un effet non-newtonien et PETERLIN ([20]) a montré qu'après la décroissance initiale $|\eta|_r$ pouvait passer par un minimum, puis augmenter avec β ; dans un calcul plus récent la théorie ([21]) tient compte de l'effet de volume exclu : la remontée de $|\eta|_r$ est d'autant plus prononcée et commence à une valeur de β d'autant plus faible que la qualité du solvant est meilleure. A partir de certaines indications expérimentales ([22,23]) obtenues à concentration finie, PETERLIN a conseillé la recherche de ce phénomène dans des solvants très visqueux et pour des masses très élevées. Seules les mesures de BUROW et coll. ([24]), effectuées toutefois dans des conditions particulièrement difficiles (viscosité de solvant très élevée, dégradation des polymères dans l'écoulement et influence de la durée de cisaillement) ont apporté des arguments en faveur de cette théorie.

b) L'accroissement des distances mutuelles entre chaînons en fonction de G produit aussi une diminution de l'effet de volume exclu, laquelle entraîne la décroissance de $|\eta|$ lorsque G croît ([25]).

c) Aux grandes déformations des chaînes, il est nécessaire de tenir compte de la non-linéarité des tensions dans la sous-chaînes, ce qui conduit également à un effet non-newtonien ([26]).

d) L'anisotropie des interactions hydrodynamiques ([27]) ou la prise en considération de leur caractère tensoriel ([28]) entraînent également la décroissance de $|\eta|_r$ avec G ; les théories conduisent dans ce cas à une courbe universelle $|\eta|_r = f(\beta)$. Ceci n'a jamais été observé expérimentalement.

D. Modèle de l'ellipsoïde équivalent

Le modèle de l'ellipsoïde équivalent doit permettre de traiter le cas des grandes viscosités internes ; il a néanmoins été utilisé d'une manière plus générale.

a) En supposant que la molécule obéit à une statistique non gaussienne et prend la forme d'un ellipsoïde il suffit de transposer aux macromolécules souples les résultats théoriques connus pour les ellipsoïdes rigides ([29]).

b) VAN OENE ([30]) introduit un "facteur de déplacement" empirique proportionnel à la translation parallèle à l'axe des abscisses qu'il faut faire subir à la courbe expérimentale $\log |\eta|_r = f(\log \beta)$ pour la faire coïncider avec l'une des courbes calculées par la théorie des ellipsoïdes rigides ; ce "facteur de déplacement" rendrait compte de la déformabilité de la macromolécule.

c) D'autres théories ([31,32]) utilisent le modèle de l'ellipsoïde équivalent pour tenir compte de l'influence du volume exclu qui accroît, dans les bons solvants,

l'expansion de la chaîne à G = O. Le travail expérimental de PASSAGLIA et coll. ([33]) a apporté des arguments en faveur de ces théories en montrant que l'effet non-newtonien aux valeurs très élevées de β dépendait de l'expansion de la chaîne à G = O.

CHAPITRE II

OBJET DU TRAVAIL

Par rapport au grand nombre de théories, il existe relativement peu de travaux expérimentaux sur le comportement non-newtonien de la viscosité intrinsèque des macromolécules en chaînes souples non polyélectrolytes. En dehors des travaux déjà cités ([22,23,24,30,33]) il faut encore signaler les résultats de SHARMAN et coll. ([34]), COPIC ([35]), LOHMANDER et STROMBERG ([36]) sur le polystyrène, ceux de BOHDANECKY et EXNER ([37]) et de KALLISTOV ([38]) sur le polyméthacrylate de méthyle et ceux de GOLUB ([39]) sur le polyisoprène ; la plupart de ces travaux sont relatifs à la variation de l'effet non-newtonien avec la masse du polymère, et aucun d'entre-eux n'étudie l'effet de la viscosité du solvant.

La partie principale de ce travail (IIe partie) sera donc une étude systématique de l'influence de la viscosité du solvant et de la qualité de ce dernier sur l'effet non-newtonien des solutions très diluées de PS et de PMM ; les résultats que nous avons obtenus permettront de dégager les origines de l'effet non-newtonien et de préciser la validité des théories existantes.

Le phénomène de remontée de $|\eta|$ avec β, dont nous avons observé de nombreux exemples, sera également étudié en détail.

L'exploitation des résultats expérimentaux nous a conduit à développer une méthode de représentation sous forme d'une loi asymptotique linéaire, qui s'applique également à la plupart des résultats théoriques ; plusieurs exemples d'application de cette loi seront donnés en annexe pour les macromolécules souples et pour les particules rigides.

Il importait d'être certain que le polystyrène constitue un bon exemple de macromolécule souple. Aussi la partie qui va suivre sera consacrée à l'étude par biréfringence d'écoulement d'un polystyrène en fonction de la viscosité du solvant ; ces expériences, faites à un nombre suffisant de concentrations pour que l'extrapolation à $c = 0$ soit sûre, permettent également de vérifier l'hypothèse que LERAY ([13]) a faite pour exploiter les résultats de ses mesures sur le polystyrène. Selon ces mesures, faites seulement à deux concentrations finies, l'extrapolation de la valeur de $\operatorname{tg} \alpha$ (pour une concentration finie) à $\eta_o = 0$ est indépendante de la concentration c ; cette constatation étant également valable pour les anciennes mesures de CERF ([12]) et en particulier pour la valeur $(\operatorname{tg} \alpha)_o$ déjà extrapolée à $c = 0$, LERAY admet que l'on peut obtenir le terme de viscosité interne par l'extrapolation à $\eta_o = 0$ des valeurs de $\operatorname{tg}\alpha$ mesurées à une seule concentration.

PREMIERE PARTIE

BIREFRINGENCE D'ECOULEMENT

CHAPITRE I

EXPERIENCES

1. Produits utilisés

Le polystyrène étudié est un polystyrène préparé par la méthode de SWARCZ ; il sera appelé S1 ; sa masse moyenne en poids M_w obtenue par diffusion de lumière est de 580 000, et le rayon de gyration est de 515 Å dans le toluène. Rappelons que par diffusion de translation, on peut obtenir deux coefficients de diffusion D_1 et D_2 dont le rapport D_1/D_2 est caractéristique de la polydispersité ([40]) ; si $D_1 = D_2$ le produit est monodisperse. Nous avons trouvé $D_1/D_2 = 1,25$, ce qui si l'on admet une loi de distribution de masses de LANSING et KRAEMER ([41]) conduit à un rapport $M_w/M_n = 2,5$ (M_n : masse moyenne en nombre) très élevé pour une telle méthode de préparation.

Le nombre de solvants qui permettent de faire des mesures avec le polystyrène et de couvrir un assez large domaine de viscosité est limité ; en effet, ces solvants doivent présenter une biréfringence propre aussi faible que possible et leurs indices doivent être tels que la biréfringence de la solution, déterminée à la fois par l'anisotropie de forme proportionnelle à la différence entre l'indice du solvant et celui du soluté, et par l'anisotropie intrinsèque qui ne dépend que des caractéristiques de la molécule ([42]) soit suffisante pour permettre les mesures. Dans le tableau n° 1 nous avons porté successivement la nature des solvants utilisés, leur viscosité η_0 à 20°C, la viscosité intrinsèque

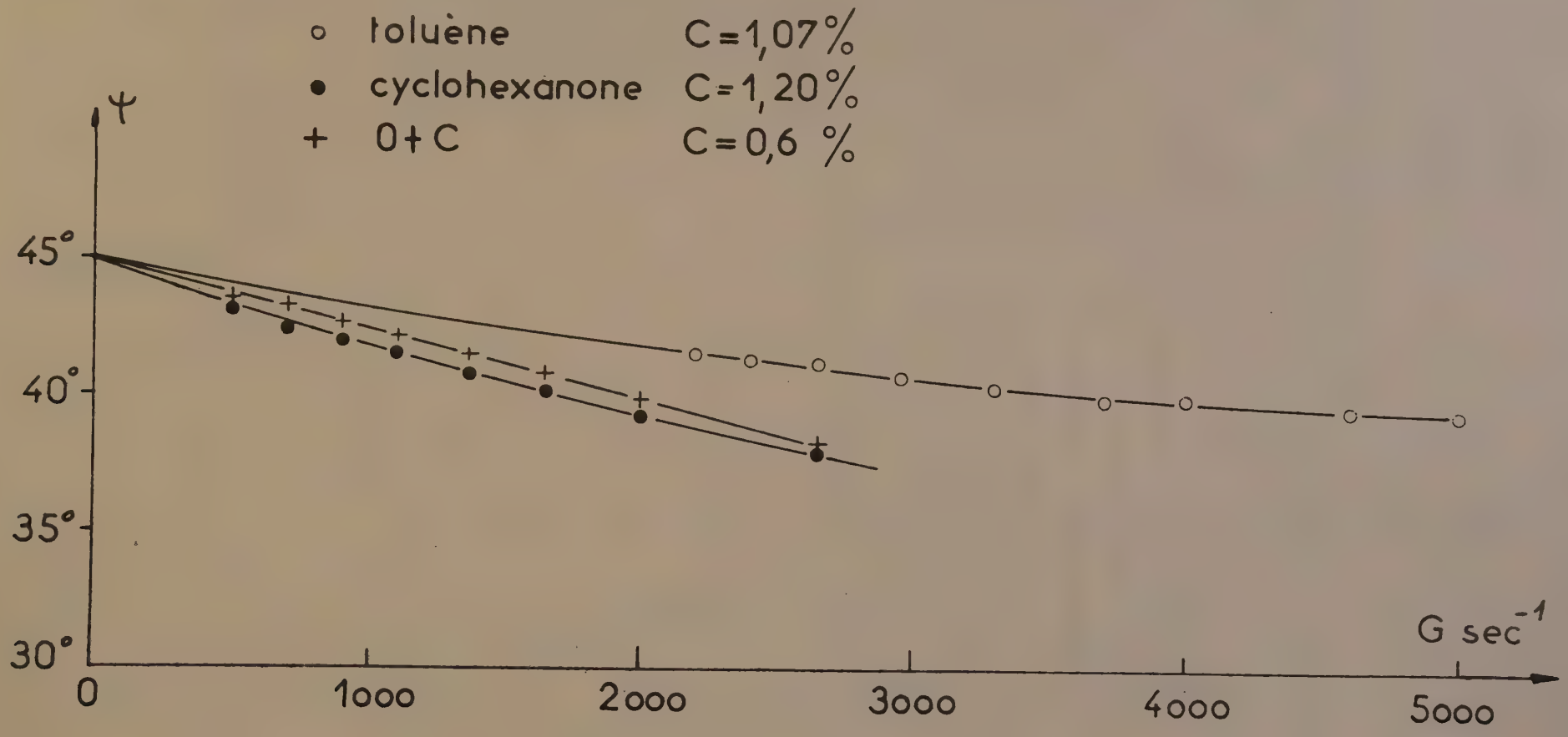


Fig. 5 - Variation de l'angle d'extinction $\psi = \pi/4 - \phi$ avec le gradient ; cas des plus faibles concentrations mesurées pour le S1.

$|\eta|_o$ du S1 à 20°C, le produit $|\eta|_o \eta_o$ et la valeur correspondante de $(tg\ \alpha)_o$.

Tableau 1

	$\eta_o.10^2$ poise	$|\eta|_o$ cm^{3}g^{-1}	$|\eta|_o \eta_o$ cgs	$(tg\ \alpha)_o.10^5$
Toluène	0,59	140	0,82	2,5
Cyclohexanone	2,20	114	2,60	4,1
Cyclo-hexanone + 10 % d'oligo-styrène	3,76	112	4,20	4,9

2. Appareils

L'appareil utilisé a été décrit par LERAY ([13]) et nous avons utilisé la cellule à rotor extérieur qu'il a mis au point. La grandeur de la biréfringence se mesure par le procédé classique de Sénarmont à l'aide d'une lame quart d'onde et d'un analyseur à pénombre ; l'erreur relative sur une biréfringence $\Delta n = 3.10^{-8}$ n'est que de 3 %. Le répérage des lignes neutres se fait par une méthode visuelle, et sa précision est fonction de la biréfringence de la solution étudiée ; l'angle d'extinction ϕ résulte toujours de la moyenne de trois pointés au moins, et nous avons systématiquement arrêté nos mesures quand la dispersion sur les lectures d'angle excédait 90' ; Δn était alors inférieur à 3.10^{-8}. Il faut noter que l'appareillage de biréfringence a fait depuis lors des progrès considérables ([43]).

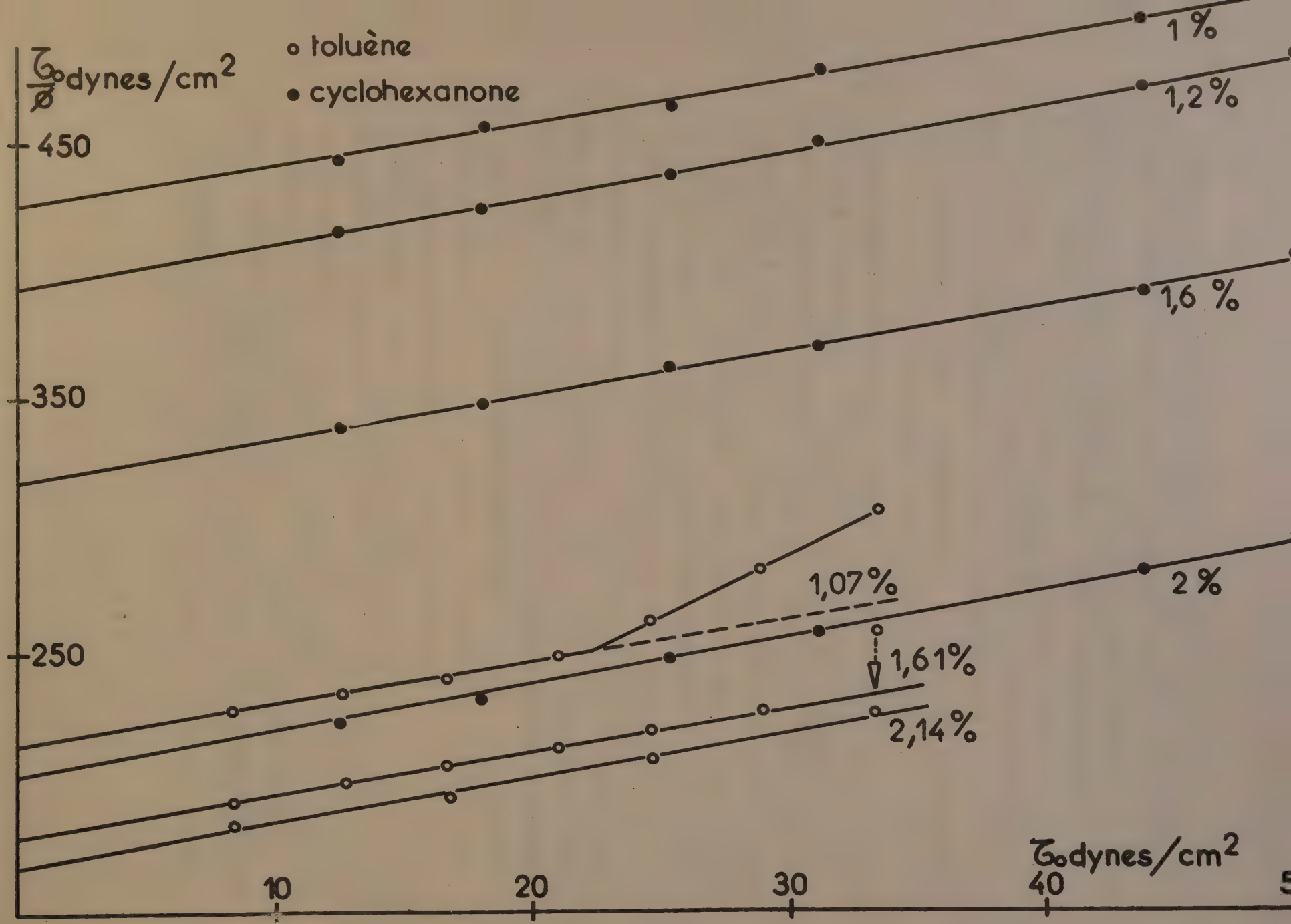


Fig. 6 - Variation de τ_0/ϕ avec la tension de cisaillement τ_0 (la valeur

3. Mesures

Dans chaque solvant, nous avons déterminé les courbes d'extinction (figure 5) à quatre concentrations comprises entre 0,5 et 2.10^{-2} g/cm^3 environ ; la plus faible de ces concentrations ne pouvait être diminuée sans altérer sévèrement la précision des mesures. Les gradients de vitesse étaient compris entre 500 et 5 000 s^{-1} environ et les mesures ont toujours été faites en régime laminaire.

A. Détermination de tg α

La tangente initiale à la courbe d'extinction se détermine généralement par tracé direct à la règle ; ce procédé est assez incertain et nous avons utilisé en outre la méthode de LERAY ([13]) qui consiste à représenter pour chaque concentration la quantité τ_o/ϕ en fonction de la tension de cisaillement $\tau_o = \eta_o G$ (figure 6). Conformément aux résultats de LERAY, nous obtenons pour les solutions dans le toluène et dans la cyclohexanone, un réseau de droites parallèles[x], dont l'ordonnée à l'origine est égale à $\eta_o/\text{tg}\ \alpha$ et dont la pente permet de calculer la valeur ϕ_∞ que prendrait ϕ pour $G = \infty$; si cette représentation linéaire restait valable aux gradients élevés, on trouverait $\phi_\infty = 33°$.

Les solutions dans l'O + c ont également fourni des droites dans cette représentation ; ces droites sont alors presque des horizontales, et cette anomalie est peut-être liée au caractère particulier de l'O + c en tant que solvant. En outre, l'O + c est légèrement biréfringent : $\Delta n/G = - 4.10^{-12}$ et ses lignes neutres, déterminées par la méthode de la sinusoïde ([44]) sont voisines de 45°. On tient compte de cette

---

[x] Pour la concentration $c = 1{,}07.10^{-2}$ g/cm^3 dans le toluène, on observe en fait deux segments de droites ; le point anguleux correspond à l'apparition de la turbulence.

biréfringence du solvant en corrigeant les valeurs de tg α et de $\Delta n/G$ à l'aide d'une transformation des formules de SADRON ([45]) pour le calcul de la biréfringence et de l'angle d'extinction d'un milieu à n constituants i.

Dans la première formule

$$\operatorname{tg} 2\psi = \frac{\Sigma_i \Delta n_i \sin 2\psi_i}{\Sigma_i \Delta n_i \cos 2\psi_i} \qquad (5)$$

on fait le changement de variable $\phi = \pi/4 - \psi$ pour faire apparaître l'angle ϕ que nous avons appelé (un peu improprement) l'angle d'extinction. En divisant ensuite numérateur et dénominateur par G^2 et en développant pour $G \neq 0$ ($\phi \neq 0$), il vient

$$(\operatorname{tg} \alpha)_{\text{mesuré}} = \frac{\sum_i \left(\frac{\Delta n_i}{G}\right)_{G=0} \operatorname{tg} \alpha_i}{\sum_i \left(\frac{\Delta n_i}{G}\right)_{G=0}} \qquad (6)$$

et de la même façon, la deuxième formule de SADRON

$$(\Delta n)^2 = (\Sigma_i \Delta n_i \sin 2\psi_i)^2 + (\Sigma_i \Delta n_i \cos 2\psi_i)^2 \qquad (7)$$

devient

$$\left(\frac{\Delta n}{G}\right)_{G=0,\ \text{mesuré}} = \sum_i \left(\frac{\Delta n_i}{G}\right)_{G=0} \qquad (8)$$

Dans notre cas, le milieu est considéré comme étant à deux constituants ; en outre, pour l'un d'eux (solvant) $\operatorname{tg} \alpha_i \neq 0$ puisque les lignes neutres restent voisines de 45°. Les

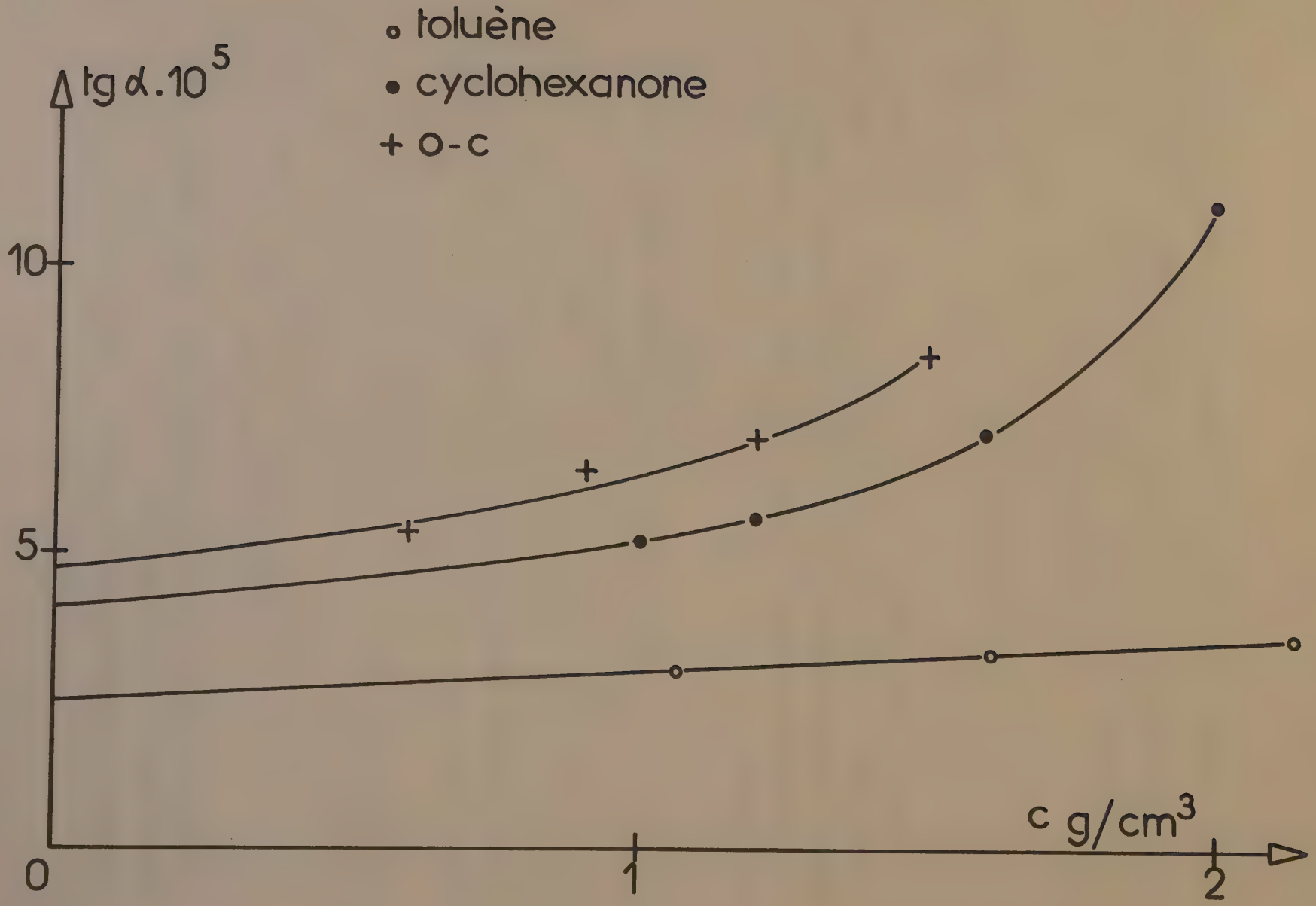


Fig. 7 - Variation de tg α avec la concentration c pour le S1.

corrections sont donc très simples et les valeurs numériques données au tableau 1 et par la suite en tiendront compte.

B. Détermination de $(tg\ \alpha)_o$

$(tg\ \alpha)_o$ est déterminé par extrapolation à concentration nulle des valeurs de $tg\ \alpha$ précédemment obtenues. Cette extrapolation est assez aisée, car la pente des courbes représentant $tg\ \alpha$ en fonction de c (figure 7) est faible, ce qui est en bon accord avec les résultats expérimentaux de CERF ([12]). Ce résultat semble toutefois en désaccord avec les mesures de JANESCHITZ-KRIEGL ([46]) qui a trouvé une variation linéaire et importante de $tg\ \alpha$ avec c pour un polystyrène dans la cyclohexanone ; cependant l'examen des courbes d'extinction obtenues par cet auteur montre que, pour les deux concentrations les plus faibles, $tg\ \alpha$ est déterminé avec une grosse incertitude (car il n'existe pas de points expérimentaux aux gradients inférieurs à $10^4\ s^{-1}$) et dans ces conditions on ne peut plus affirmer que le résultat de JANESCHITZ-KRIEGL soit en contradiction avec le nôtre.

CHAPITRE II

INTERPRETATION DES RESULTATS

1. Résultats

Sur le tableau 1, on a porté les différentes valeurs de $tg\ \alpha$; la figure 8 représente la variation de $tg\ \alpha$ avec le produit $|\eta|_o \eta_o$ pour les concentrations c = 0 ($(tg\ \alpha)_o$ obtenu par extrapolation de $tg\ \alpha$ à c = 0), $c = 10^{-2}\ g/cm^3$, $c = 1{,}5.10^{-2}\ g/cm^3$ (interpolations faites d'après la figure 7).

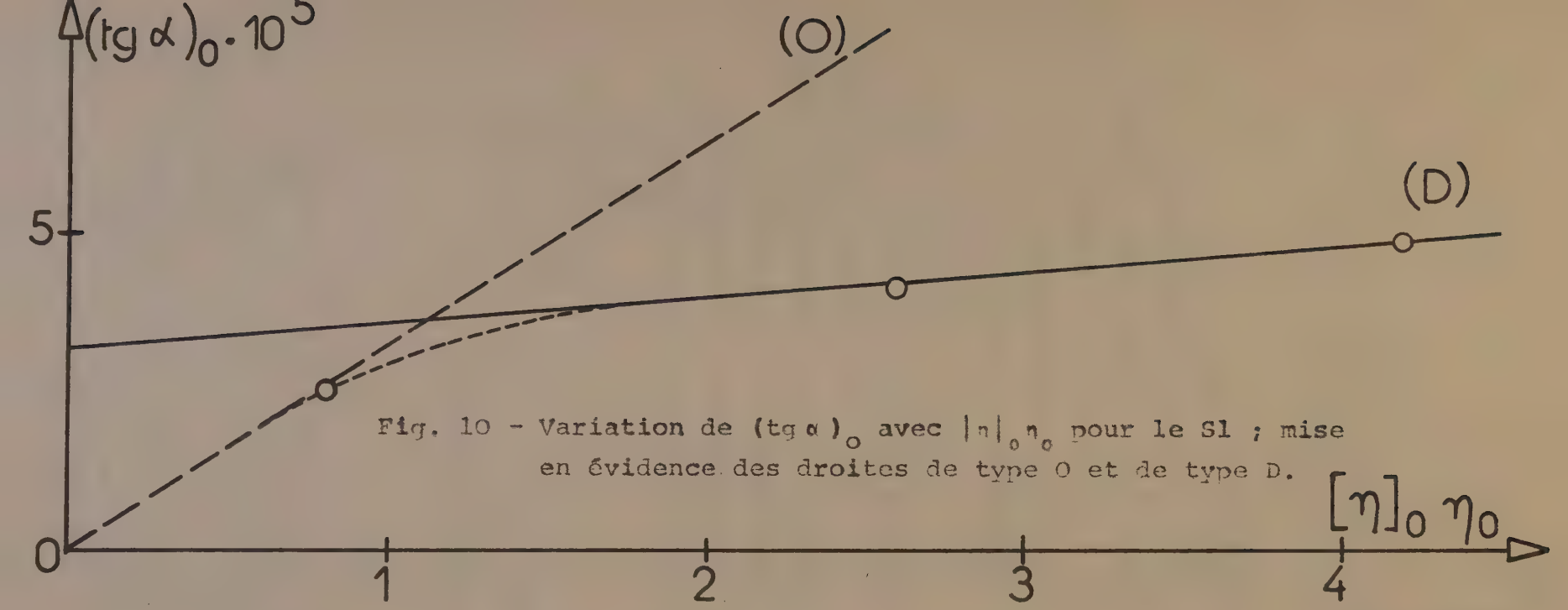


Fig. 10 - Variation de $(tg\alpha)_0$ avec $|n|_0 \eta_0$ pour le Sl ; mise en évidence des droites de type O et de type D.

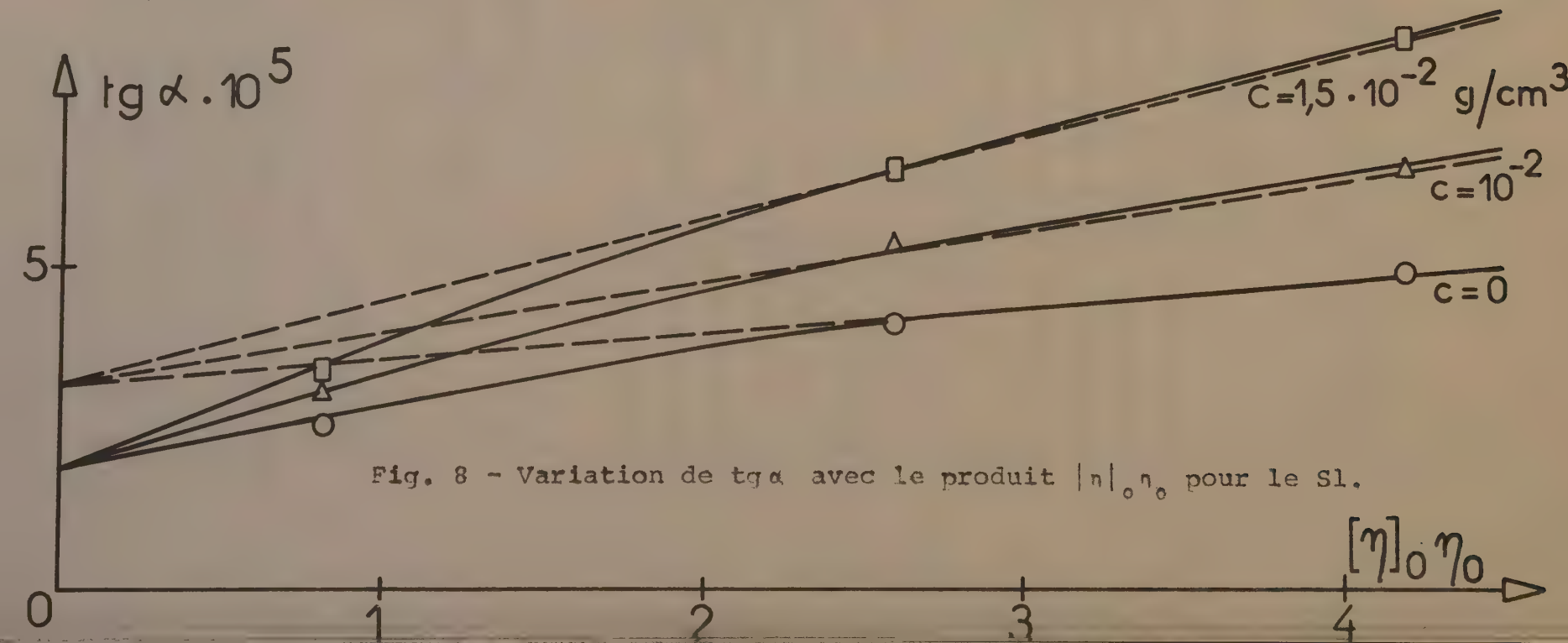


Fig. 8 - Variation de $tg\alpha$ avec le produit $|n|_0 \eta_0$ pour le Sl.

Les courbes de la figure 8 peuvent être tracées de deux manières :

a) En joignant par un tracé continu les points correspondant aux différentes valeurs de $|\eta|_o \eta_o$ on obtient des courbes faiblement convexes. Pour les différentes concentrations ces courbes concourent sur l'axe des ordonnées au point $v\mathcal{M} = 1,9.10^{-5} \pm 0,3.10^{-5}$ (cf. éq. 3) ce qui justifie l'hypothèse de LERAY. On peut calculer le rapport $\mathcal{M}/M$ en supposant les interactions hydrodynamiques fortes ; la valeur trouvée $\mathcal{M}/M \# 0,70.10^{-8}$ est en accord raisonnable avec celle obtenue de la même façon par LERAY ($\mathcal{M}/M = 1,1.10^{-8}$).

b) On peut également penser que les points obtenus dans le toluène ($|\eta|_o \eta_o = 0,82$) sont dans la zone "rigide" (figure 1, droite O) ou du moins dans la région intermédiaire entre la zone rigide et la zone souple (droite D) ; la zone sensible à la déformation n'est alors définie que par les deux seuls points obtenus aux valeurs les plus élevées de $|\eta|_o \eta_o$, par lesquels nous avons fait passer le réseau de droites (en traits discontinus) du type D. La vérification de cette hypothèse ne peut s'effectuer que par des mesures faites d'une part à des valeurs plus élevées de la viscosité du solvant, et d'autre part à de faibles valeurs de η_o ; ce dernier type d'expérience a été tenté en utilisant la méthyléthylcétone ($\eta_o \# 0,4.10^{-2}$ p.) malgré son indice assez défavorable ; malheureusement ce solvant donne lieu en BE à des anomalies liées probablement à la présence d'enchevêtrements ([47]). Il existe néanmoins un certain nombre d'arguments en faveur de ce dernier tracé.

Les droites correspondant aux différentes concentrations concourent sur l'axe des ordonnées au point $v\mathcal{M} = 3,2.10^{-5} \pm 0,3.10^{-5}$ (cf. éq. 3), ce qui justifie bien

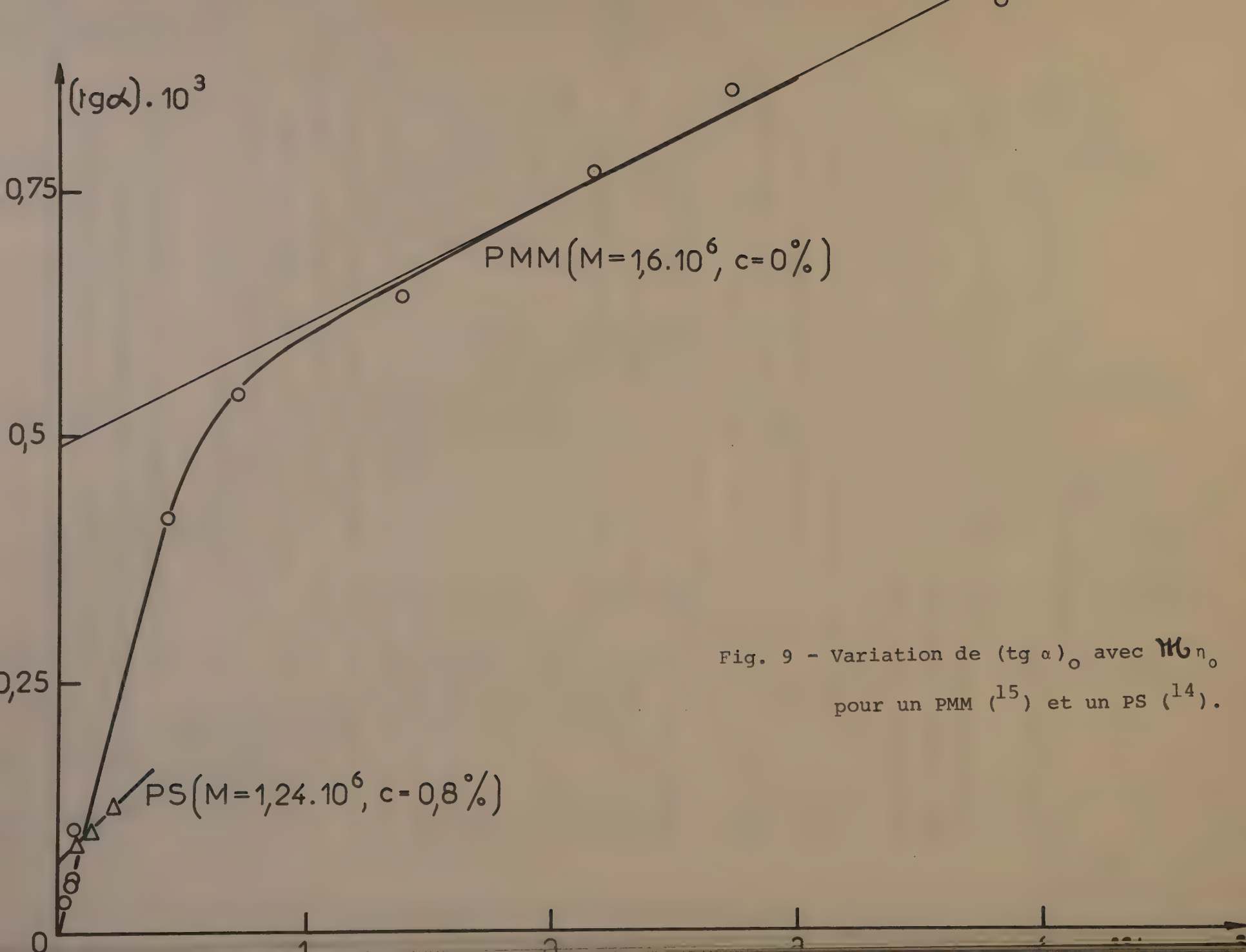


Fig. 9 - Variation de $(tg\,\alpha)_o$ avec $\mathfrak{M}_{n_o}$ pour un PMM ([15]) et un PS ([14]).

l'hypothèse de LERAY. La valeur du rapport $\mathcal{M}/M$ devient alors $\mathcal{M}/M = 1{,}2.10^{-8}$ ce qui est en bien meilleur accord avec la valeur de LERAY ($\mathcal{M}/M = 1{,}1.10^{-8}$) que la valeur obtenue précédemment ($0{,}7.10^{-8}$).

La pente u de la droite du type D définie par l'équation 3 est ici :

$$u_{PS} = 0{,}170 \pm 0{,}02$$

cette valeur est comprise entre les valeurs prévues par la théorie pour le cas des interactions hydrodynamiques fortes et celui des interactions faibles.

Nous avons signalé (Introduction, ch. I,2) que TSVETKOV et coll. ([14]) avaient mis en évidence pour le PMM la région souple (D) et la région rigide (O) ; la figure 9 représente ce résultat ; nous avons porté $tg\,\alpha$ en fonction de $\mathcal{M}\,\eta_o$ afin de faciliter la comparaison avec un PS de masse équivalente étudié par LERAY (à $c = 0{,}8.10^{-2}$ g/cm^3) et de mettre en évidence la différence de viscosité interne existant entre le PMM et le PS.

Pour le PMM la pente de la droite D est $u_{PMM} \# 0{,}125$, résultat assez comparable à celui que nous avons obtenu ; la pente de la droite de type O est $w_{PMM} \# 1$, ce qui correspond à un rapport $(w/u)_{PMM} \# 8$. Rappelons que la valeur théorique ([17]) de w dans le cas des interactions hydrodynamiques fortes est de 0,7 ($(w/u)_{th} = 7$) ; une approximation dans le calcul de cette valeur a été récemment levée par CHAFFEY ([48]) qui trouve alors $w = 0{,}5$ ($(w/u)_{th} = 5$).

En supposant que la valeur expérimentale $w/u = 8$ soit également valable pour le PS, la droite de la pente expérimentale du type O pour le PS peut être calculée

(w = 1,36) ; c'est ainsi que nous avons tracé cette droite sur la figure 10 représentant $(tg\ \alpha)_o$ en fonction de $|\eta|_o \eta_o$ pour le S1. La figure 10 est très concordante avec la figure théorique 1, et on voit que le point obtenu dans le toluène ($|\eta|_o \eta_o$ = 0,82) se place alors tout naturellement sur la courbe dans la région qualifiée de rigide.

2. Discussion

Les faits expérimentaux qui viennent d'être présentés devraient être discutés en fonction des deux hypothèses précédentes (a et b) ; nous ne retiendrons toutefois que la seconde, qui met en évidence l'existence pour le PS des deux régions souple et rigide ; les valeurs numériques obtenues seront comparées à celles relatives au PMM ([14,19]) et nous discuterons de l'influence de la polydispersité.

A. Comparaison entre le PS et le PMM

a) Terme de viscosité interne

Pour le PMM, TSVETKOV et coll. ont trouvé $\mathcal{H}/M = 1,35.10^{-7}$ ce qui montre bien que la viscosité interne du PMM est considérablement plus élevée que celle du PS ($\mathcal{H}/M = 1,2.10^{-8}$).

b) Position de la transition rigide → souple

La position de la transition entre la zone rigide et la zone souple peut être définie par l'abscisse de l'intersection des droites D et O ; cette définition est assez formelle car il est clair (figures 1, 9 et 10) que cette transition s'effectue sur tout un domaine de part et d'autre de cette intersection. Comme la droite D obéit à l'équation 3 et que la droite O est représentée par

$$(tg\ \alpha)_o = w \mathcal{H} \eta_o \qquad (9)$$

l'abscisse de l'intersection entre (D) et (O) est définie par la relation

$$\mathcal{N} / \mathcal{M}_{[\eta]_0} = \frac{w - u}{v} \qquad (10)$$

ce qui pour le PMM correspond à $\mathcal{N} / \mathcal{M}_{[\eta]_0} \# 195$ et pour le PS à $\mathcal{N} / \mathcal{M}_{[\eta]_0} \# 265$ (en admettant que v = 0,0045) ; il s'agit là de valeurs voisines et déjà élevées de la viscosité interne, ce qui est bien conforme à ce que l'on attendait. Comme $\mathcal{N}$ /M doit être indépendant de la masse on voit que pour un même polymère, la transition doit s'effectuer pour une valeur constante de $[\eta]_0 \eta_0$. Pour le PMM, cette valeur est $[\eta]_0 \eta_0 = 9$ cgs et pour le PS nous trouvons (figure 10) $[\eta]_0 \eta_0 \# 1{,}1$ cgs ; si cette valeur est effectivement générale pour le polystyrène on peut par conséquent s'attendre à ce que des mesures de BE faites en fonction de la viscosité du solvant pour une masse suffisemment faible ($M < 10^5$) permettent une détermination sans équivoque de la droite (O) pour le PS.

B. Influence de la polydispersité

Les valeurs numériques précédentes sont évidemment affectées par la polydispersité de l'échantillon. Nous allons montrer, par un calcul dont le détail est donné dans l'appendice I, qu 'il est possible d'utiliser les valeurs numériques obtenues en milieu polydispersé pour calculer celles qui se rapporteraient à un échantillon monodispersé de masse égale à la masse moyenne en poids M_w de l'échantillon polydispersé. A cet effet, on applique les équations 6 et 8 au système polydispersé considéré comme un milieu à n constituants i ; l'expression de $(tg\alpha)_o$ pour chacun de ces constituants est donnée par l'équation 3 ; on passe de la sommation à l'inté-

gration ($n \to \infty$) en supposant que le nombre de constituants est réparti selon une fonction de distribution connue et analytique ; dans notre cas particulier, nous avons choisi la distribution de LANSING et KRAEMER ([41]) qui est assez bien vérifiée par l'expérience dans le cas des polystyrènes ([40]). On admet en outre que la grandeur de la biréfringence $\frac{\Delta n}{G}$ est proportionnelle à $|n|_o$ ([49]) ; or il est bien connu ([50]) que $|n|_o$ est lié à la masse par la relation

$$|n|_o = KM^{\sigma} \qquad (11)$$

où K et σ sont des constantes et en particulier $0,5 \leq \sigma \leq 1$. Tous calculs faits, les résultats sont les suivants (les quantités relatives au système polydispersé sont affectées de la barre $\overline{}$ des moyennes, celles relatives au système monodisperse de masse $M = M_w$ de l'indice w) :

$$\left(\overline{\frac{\Delta n}{G}}\right) = \left(\frac{\Delta n}{G}\right)_w \exp - \frac{s^2\sigma}{4}(3 - \sigma) \qquad (12)$$

$$\overline{(tg\,\alpha)}_o = \overline{u}\, M_w \overline{|n|}_o \overline{n}_o / RT + v\,\overline{\mathcal{H}}$$

$$= (\overline{u}\, M_w |n|_{o,w} n_o / RT) \exp - \frac{s^2\sigma}{4}(\sigma-1) + v\,\overline{\mathcal{H}}$$

$$= (u_w M_w |n|_{o,w} n_o / RT) \exp \frac{s^2}{4}(1+\sigma)(3\sigma-2)$$

$$+ v\,\mathcal{H}_w \exp \frac{s^2}{4}(1-\sigma) \qquad (13)$$

où exp désigne l'exponentielle, s un paramètre caractérisant la largeur de la distribution (dans notre cas $M_w/M_n = 2,5$, $s \# 1,35$) et σ la constante définie par l'équation (11) ; dans les applications numériques on supposera $\sigma = 0,7$, valeur voisine de celles

déterminées dans les bons solvants.

- Applications numériques

A partir de l'équation 12 on obtient

$$\left(\frac{\overline{\Delta n}}{G}\right) \neq \frac{1}{2,1} \left(\frac{\Delta n}{G}\right)_w$$

La grandeur de la biréfringence du système polydispersé est beaucoup plus faible que celle de l'échantillon monodisperse, l'affaiblissement étant d'autant plus important que le solvant est meilleur ; les solutions que nous avons utilisées présentaient effectivement des grandeurs de biréfringence anormalement faibles.

De l'équation 13 on peut tirer

$$\bar{u} = u_w \exp \frac{s^2}{2} (\sigma^2 + \sigma - 1) \qquad (13')$$

d'où

$$\bar{u} = u_w \cdot 1,2$$

La pente de la droite du type D est plus importante lorsque le milieu est polydispersé ; ceci est en bon accord avec la valeur quelque peu élevée ($u \neq 0,17$) déduite de nos expériences ; la correction ramènerait cette valeur à $u \neq 0,14$. Toutefois, cette correction est assez sensible à la valeur de σ puisque pour $\sigma = 0,62$ elle est nulle et pour $\sigma < 0,62$, $\bar{u} < u_w$.

De l'équation 13 on tire enfin :

$$\overline{\mathcal{M}} = \mathcal{M}_w \exp \frac{s^2}{4} (1 - \sigma) \qquad (13")$$

d'où

$$\overline{\mathcal{M}} \neq 1,14\, \mathcal{M}_w$$

Le terme de viscosité interne est légèrement supérieur en milieu polydispersé. En appliquant cette correction à nos valeurs, on trouve $\mathcal{M}_w/M_w = 1{,}07.10^{-8}$ cgs, valeur en excellent accord avec celle de LERAY. Notons enfin que la valeur de σ n'influe pas beaucoup sur cette correction qui reste toujours assez faible.

3. Conclusion de l'étude par biréfringence d'écoulement

L'étude d'un polystyrène par biréfringence d'écoulement a permis, en utilisant la représentation de LERAY $\tau_o/\phi = f(\tau_o)$, de confirmer un résultat de CERF : pour les petites valeurs de la concentration c, la pente des courbes représentant tg α en fonction de c est faible. Il a également été possible de montrer que, comme l'avait supposé LERAY, le terme de viscosité interne peut être obtenu par des mesures de tg α faites à une seule concentration en fonction de la viscosité du solvant. La valeur numérique du terme de viscosité interne obtenue par les présentes mesures est en très bon accord avec la valeur établie par LERAY ; la pente de la droite représentant, dans la région déformable, la variation de $(\text{tg}\,\alpha)_o$ avec $\mathcal{M}\eta_o$ concorde avec celle trouvée par TSVETKOV et coll. pour le PMM.

Nous pensons avoir également établi l'existence pour le polystyrène, d'une transition rigide → souple, telle qu'elle est prévue par la théorie de CERF ; cette transition se produit à $[\eta]_o\eta_o \neq 1{,}1$ ce qui, compte tenu de la différence de viscosités internes, est en bon accord avec la valeur $[\eta]_o\eta_o \neq 9$ trouvée par TSVETKOV et coll. pour le PMM.

La discussion des résultats a pu être faite en tenant compte de l'influence de la polydispersité ; si cette dernière amoindrit considérablement la grandeur de la biréfringence, le calcul montre cependant que les autres quantités (terme de viscosité interne et pente) y sont beaucoup moins sensibles.

DEUXIEME PARTIE

VISCOSITE NON-NEWTONIENNE DES SOLUTIONS DE MACROMOLECULES SOUPLES

CHAPITRE I

PRODUITS UTILISES

Les résultats obtenus en BE nous ont guidés dans le choix des produits à étudier. Nous avons retenu d'une part le polystyrène qui présente le caractère d'une macromolécule souple dans un large domaine de masses et de viscosités ($|\eta|_0\eta_0 > 1,1$) et d'autre part le polyméthacrylate de méthyle pour lequel la transition entre le comportement de macromolécule souple et celui de macromolécule rigide a été observée en BE à $|\eta|_0\eta_0 \# 9$ (cf. I, ch.II,1).

Il est bien connu que l'effet non-newtonien dépend beaucoup du paramètre $\beta = M\,|\eta|_0\eta_0\,G / RT$ (cf. figures 2 et 3) ; afin d'atteindre des valeurs suffisemment élevées de β il est nécessaire, soit d'effectuer les mesures à des valeurs importantes de la tension de cisaillement, ce qui peut entraîner des dégradations du polymère et des incertitudes de mesures, soit d'employer des masses très grandes.

Nous avons donc étudié les fractions de tête de masses moyennes en poids respectives $M = 10^7$ et $M = 4,7.10^6$ provenant de deux autopolystyrènes, la fraction de tête de masse $M = 3,15.10^6$ d'un polystyrène préparé selon la méthode de SWARCZ et la fraction de tête de masse $M = 11.10^6$ d'un polyméthacrylate de méthyle préparé également par voie anionique.

Dans ce qui suit ces produits seront appelés respectivement S2, S3, S4 et M1.

Les PS S3 et S4 ont servi essentiellement à des mesures préliminaires et à des mesures de contrôle ; il ne paraît cependant pas inutile d'en rapporter les résultats.

Quelques mesures de l'effet non-newtonien pour les masses faibles ont été faites dans le toluène avec deux polystyrènes de masses respectives 510 000 et 60 000, préparés selon la méthode de SWARCZ ; leur dénomination sera S5 et S6.

Les masses ont été déterminées par diffusion de lumière. La polydispersité des échantillons, appréciée par chromatographie en phase gel (CPG) ([51]), est relativement élevée, ce qui est assez normal puisqu'il s'agit de fractions de tête de grandes masses ; le PMM est particulièrement polydispersé en raison de la présence d'un résidu de masse très faible. Par contre le PS S4 a les caractéristiques d'une très bonne fraction ; malheureusement sa masse et la trop faible quantité disponible ne permettait pas l'étude envisagée. Notons qu'il n'a pas été possible de chiffrer correctement les rapports M_w/M_n en raison d'un étalonnage insuffisant de la CPG aux masses élevées.

Tous ces produits ont été étudiés dans un certain nombre de solvants. Les tableaux suivants indiquent successivement, pour chaque produit :

- la nature des solvants,
- la température t à laquelle a été faite la mesure (à ± 1°C),
- la valeur approximative (à 1 % près) de la viscosité absolue η_0 du solvant à t°C,
- la viscosité intrinsèque $|\eta|_0$ à G = 0 du produit à la température t dans le solvant considéré,

- le produit $|\eta|_o \eta_o$,

- le coefficient d'expansion α défini par $\alpha = (|\eta|_o / |\eta|_{o,\theta})^{1/3}$ où $|\eta|_{o,\theta}$ est la valeur de $|\eta|_o$ dans un solvant θ,

- le coefficient d'expansion α_ℓ défini par $\alpha_\ell = (|\eta|_o / |\eta|_\ell)^{1/3}$ où $|\eta|_\ell$ serait la viscosité intrinsèque de l'échantillon si les rotations étaient libres sur le cône de valence

$$|\eta|_\ell = \phi \left(\frac{\langle r^2 \rangle_\ell}{M}\right)^{3/2} M^{1/2} \qquad (14)$$

où ϕ est la constante de FLORY (nous avons admis qu'elle était égale à $2{,}5.10^{23}$) et où $\langle r^2 \rangle_\ell = n\, h^2 \frac{1+\mu}{1-\mu}$, n étant le nombre de liaisons c-c dans la chaîne, h = 1,54 Å la longueur d'une telle liaison et μ le cosinus de l'angle de valence. α_ℓ est en fait le produit du coefficient d'expansion α (thermodynamique) défini ci-dessus par la quantité $(|\eta|_{o,\theta} / |\eta|_\ell)^{1/3}$ indépendante du solvant ; nous avons utilisé α_ℓ afin de faciliter la comparaison avec les résultats de PASSAGLIA et coll. ([33]).

- la température θ de FLORY, lorsque les mesures ont été faites au voisinage de cette température ; θ a été déterminée par diffusion de lumière (annulation du deuxième coefficient du viriel) sauf dans le cas du PS dans le cyclohexane, pour lequel de nombreux travaux indiquent $\theta \neq 35°C$.

- la dernière colonne du tableau contient la valeur de l'effet non-newtonien qui sera défini dans le chapitre suivant.

Dans le tableau 2, relatif au S2, les valeurs de α ont été calculées pour $|\eta|_\theta = 230$ (valeur moyenne des valeurs de $|\eta|_{o,\theta}$ obtenues dans les différents solvants θ);

la décaline notée décaline c-t est un mélange contenant environ 40 % d'isomère trans ; le pyralène est un mélange constitué essentiellement de diphényles chlorés. Les valeurs rapportées dans les 7 dernières lignes de ce tableau ont été déduites de mesures faites à une seule concentration (cf. ci-après ch. IV) en raison de la quantité restreinte de produit dont nous disposions. Les mélanges de solvants n'ont été employés que lorsqu'il paraissait impossible d'obtenir avec un solvant pur les valeurs de $|\eta|_o \eta_o$ et de α recherchées ; quoique une étude systématique de la VNN en mélanges de solvants reste à faire, il semble que ceux-ci se soient comportés comme des solvants purs, sans donner lieu à des perturbations dues par exemple à des adsorptions préferentielles ; les difficultés que nous avons rencontrées dans l'utilisation des mélanges étaient essentiellement dues au fait que leur qualité de solvant (caractérisée par α) était le plus souvent imprévisible et très différente de celle de leurs constituants ([52]).

Le tableau 3 est relatif du S3 et les valeurs de α ont été calculées en prenant pour $|\eta|_\Theta$ une valeur mesurée dans le cyclohexane $|\eta|_\Theta = 160$.

Dans le tableau 4 (S4), les valeurs de α ont été calculées avec $|\eta|_\Theta = 125$; la décaline c-t II est la même que celle employée pour le S2 ; la décaline c-t I contenait environ 35 % d'isomère trans.

Le tableau 5 est relatif au PMM M1 ; α a été calculé pour $|\eta|_\Theta = 86$. Les valeurs de $|\eta|_o$ sont très faibles pour un produit de masse $M = 11.10^6$; ceci doit être attribué à la polydispersité très élevée de cet échantillon.

Tableau 2

Polystyrène S2

Solvants	t°C	$\eta_c.10^2$ poise	$[\eta]_o$ cm^3g^{-1}	$\eta_o[\eta]_o$ cgs	α	α_χ	θ°C	E
Benzène	20	0,65	1400	9,10	1,83	3,99		0,315
Bromoforme	20	2,0	1075	21,5	1,67	3,65		0,220
Cyclohexane	35	0,75	245	1,84	1,02	2,25	34,8	0,090
Décaline c-t	17,5	2,57	229	5,9	1,00	2,18	15	0,110
Décaline c-t	20	2,42	260	6,3	1,04	2,28		0,110
Décaline c-t	25	2,24	312	7,0	1,11	2,41		0,145
Décaline c-t	30	1,97	360	7,1	1,16	2,52		0,155
Décaline c-t	35	1,83	400	7,3	1,20	2,62		0,195
Décaline trans	25	1,88	251	4,70	1,03	2,24	23,5	0,090
Malonate d'éthyle	36	1,53	195	3,01	0,95	2,06	35	0,070
Méthyléthyl-cétone (MEC)	20	0,4	492	1,97	1,29	2,82		0,18
Phtalate de butyle	21	20	475	95	1,27	2,77		0,115
Phtalate d'éthyle	25	11	477	52,5	1,28	2,78		0,120
Pyralène 1499	20	106	460	487	1,26	2,75		0,130
Toluène	20	0,59	1350	7,95	1,80	3,94		0,275
Acétate de butyle	20	0,735	530	3,9	1,32	2,88		0,225
Acétate de butyle	40	0,565	530	3,0	1,32	2,88		0,215
Phtalate d'éthyle 87 % + alcool éthylique 13 %	15	7,15	357	25,5	1,16	2,53		0,115
Phtalate d'éthyle 87 % + alcool éthylique 13 %	21	5,75	360	20,7	1,16	2,53		0,145
Phtalate d'éthyle 90 % + alcool éthylique 10 %	21	6,75	415	28	1,215	2,65		0,190
Phtalate d'éthyle 84,25 % + méthyl-éthylcétone 15,75%	21	4,35	616	26,8	1,39	3,03		0,115
Phtalate d'éthyle 60 % + décaline c-t 40 %	21	4,7	620	29,2	1,39	3,03		0,095

Tableau 3

Polystyrène S3

Solvants	t°C	$\eta_o.10^2$ poise	$[\eta]_o$ cm^3g^{-1}	$\eta_o[\eta]_o$ cgs	α	α_ℓ	θ°C	E
Bromoforme	20	2,0	546	10,9	1,505	3,31		0,22
Méthyléthyl-cétone (MEC)	20	0,4	263	1,05	1,18	2,60		0,23
Phtalate d'éthyle	20	12,8	267	34,2	1,18	2,61		0,23
Phtalate de butyle	20	20	262	52,4	1,18	2,60		0,25
Pyralène 1499	20	106	370	392	1,32	2,91		0,20
Toluène	20	0,59	585	3,46	1,54	3,39		0,28

Tableau 4

Polystyrène S4

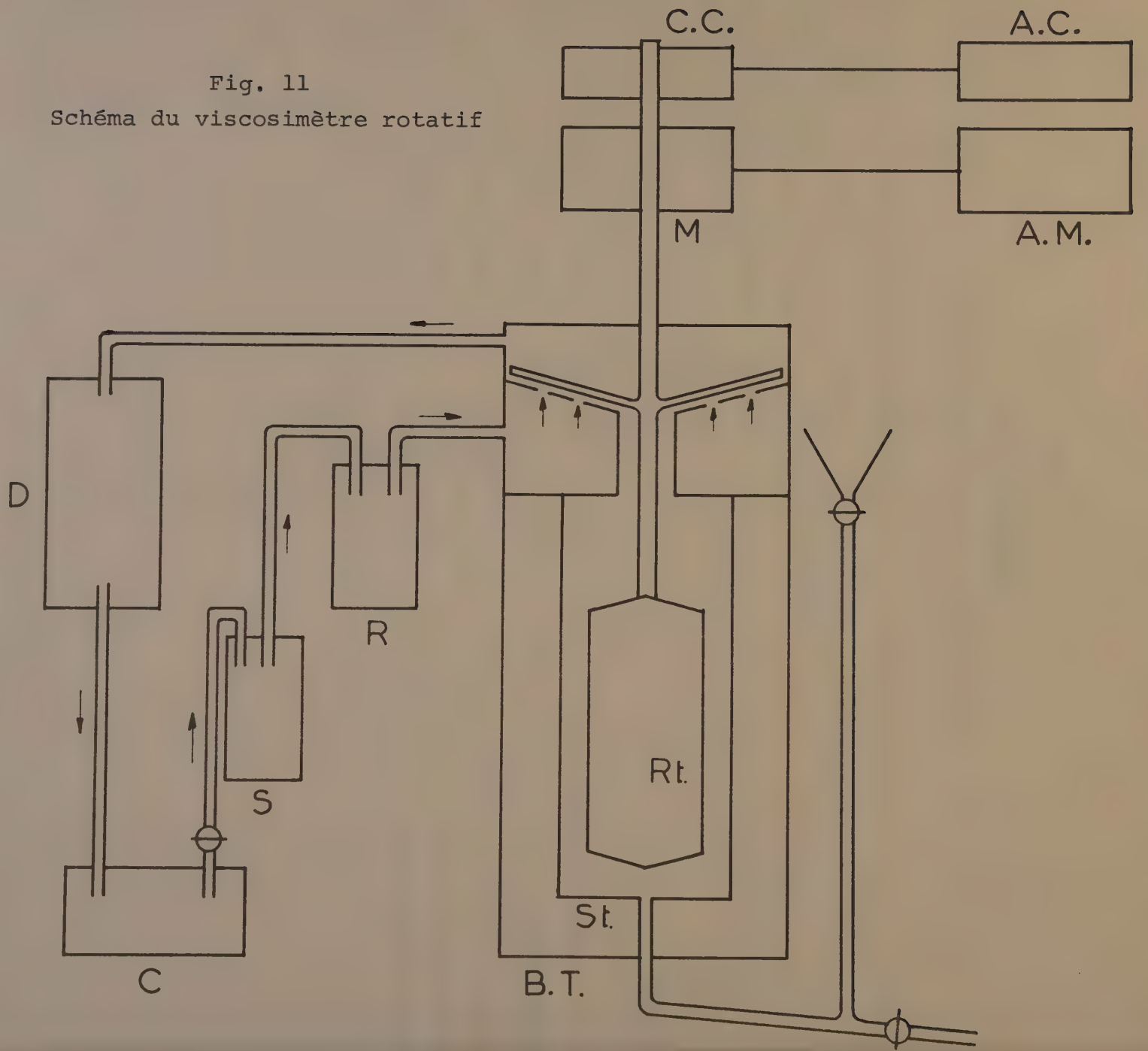
Solvants	t°C	$\eta_o.10^2$ poise	$[\eta]_o$ cm^3g^{-1}	$\eta_o[\eta]_o$ cgs	α	α_ℓ	θ°C	E
Cyclohexane	35	0,75	131	0,98	1,015	2,20	34,8	0,18
Décaline c-t I	29	2,29	191	4,37	1,15	2,50		0,19
Décaline c-t II	17,5	2,58	131	3,38	1,015	2,20	15	0,12
Dioxane	20	1,17	410	4,80	1,485	3,22		0,24
Malonate d'éthyle	50	1,21	132	1,60	1,02	2,20	35	0,22
Malonate d'éthyle	36	1,53	114	1,74	0,97	2,10	35	0
Méthyléthyl-cétone (MEC)	20	0,4	235	0,94	1,235	2,67		0,24

Tableau 5

Polyméthacrylate de méthyle M1

Solvants	t°C	$\eta_o.10^2$ poise	$\lvert\eta\rvert_o$ cm^3g^{-1}	$\eta_o\lvert\eta\rvert_o$ cgs	α	α_ℓ	Θ°C	E
cétate de butyle	21	0,73	775	0,565	0,965	1,46	20	0,105
cétate d'éthyle	20	0,46	175	0,805	1,275	1,93		0,200
cétone	20	0,32	152	0,485	1,205	1,83		0,120
enzène	20	0,65	295	1,92	1,515	2,30		0,100
romoforme	21	2,0	366	7,32	1,63	2,47		0,100
hlorure de butyle	36	0,4	945	0,378	1,035	1,57	35	0,085
éthyléthyl-étone (MEC)	20	0,4	202	0,808	1,35	2,04		0,120
étrabromoéthane	17,5	12,1	369	44,5	1,625	2,46		0,135
étrabromoéthane	22	10,6	341	36,1	1,585	2,40		0,110
étrabromoéthane	35	7,45	332	24,7	1,575	2,38		0,110

Fig. 11
Schéma du viscosimètre rotatif



CHAPITRE II

APPAREILS

A. Viscosimètre rotatif

Les mesures aux très faibles gradients ($G < 3\ s^{-1}$) ont été faites au moyen d'un viscosimètre de type rotatif mis au point au Centre de Recherches sur les Macromolécules par M. G. SCHEIBLING. L'originalité essentielle de cet appareil, schématisé sur la figure 11, est la suspension du rotor Rt par un palier fluide actionné à l'air comprimé. Le remplissage ($15\ cm^3$ environ) et la vidange du viscosimètre se font par une canalisation en verre aboutissant à la base du stator St. La mesure de la viscosité se déduit du temps mis par le rotor mu par l'un des quatre couples constants possibles (moteur M alimenté par AM) pour effectuer un tour complet ; ce temps est mesuré avec une précision supérieure à 10^{-3} s au moyen d'une cellule photoélectrique (C.C.) et d'une échelle de comptage (A.C). Nous avons muni le viscosimètre d'une thermostatation à eau à 2.10^{-2}°C près environ (B.T) ; en outre, afin d'éviter l'évaporation et la souillure des solutions, le circuit de l'air comprimé a été rendu semi-hermétique : à la sortie du compresseur C l'air passe sur un saturateur S contenant du solvant, puis dans le réservoir R (volant de pression) ; à la sortie du palier fluide, un dessicateur à haute efficacité D dessèche l'air qui va être recyclé. Le meilleur fonctionnement du palier fluide est obtenu lorsque la poussée d'Archimède du liquide à mesurer équilibre presque le poids du rotor. Aussi avons nous utilisé un rotor creux en aluminium pouvant être rempli d'iodure de méthylène ; ceci a permis d'effectuer des mesures même dans des solvants très denses (solvants bromés).

Le frottement propre dû au palier d'air rend obligatoire, soit un étalonnage très serré et très précis de l'appareil, ce qui est impossible compte tenu des performances exigées ($\Delta n \ll 10^{-5}$ poise), soit une correction ; dans l'appendice II nous proposons une méthode de calcul de cette correction, fondée sur la mesure de deux liquides de viscosités connues et sur une connaissance approximative de la viscosité η_o du solvant ; le calcul fournit la formule suivante :

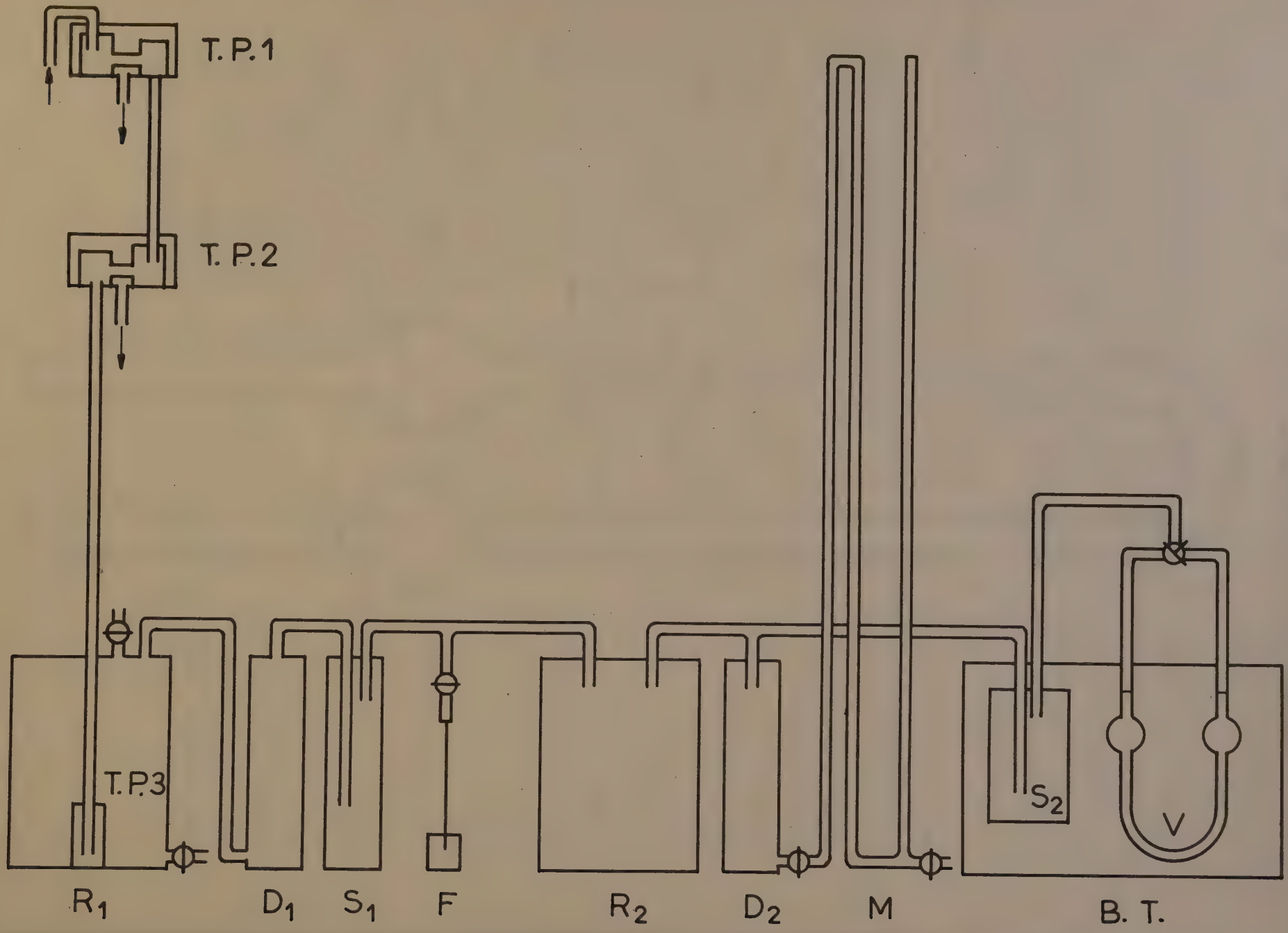
$$|\eta| = |t| \left(1 + \frac{d}{\eta_o}\right) \qquad (15)$$

où $|t| = \lim_{c \to 0} \frac{t - t_o}{t_o c}$ est la viscosité intrinsèque apparente (t et t_o sont respectivement les temps mis par le rotor pour faire un tour avec la solution de concentration c et avec le solvant) et où d est une constante de l'appareil (déterminée par la mesure des deux liquides de viscosités connues) ; selon les règlages de l'appareil d est compris entre 10^{-3} et 10^{-4} poise. Tous les résultats rapportés dans ce travail tiennent compte de cette correction. En raison des diverses instabilités de l'appareillage il n'a toutefois pas été possible d'obtenir, dans les conditions les plus favorables, une précision supérieure à 1 % sur les viscosités intrinsèques ainsi déterminées.

B. Viscosimètres capillaires

Pour les tensions de cisaillement supérieures à 13 dynes/cm^3, nous avons utilisé des viscosimètres capillaires fonctionnant sous pression. L'installation de régulation de pression est du type de celle décrite par VAN DER WYCK et K.H. MEYER ([53]),les pressions employées étant comprises entre 20 et 200 cm d'eau. C'est VALLET ([54]) qui a introduit au Centre de Recherches sur les Macromolécules ce type d'installation,qui

Fig. 12 - Schéma de l'installation de régulation de pression.



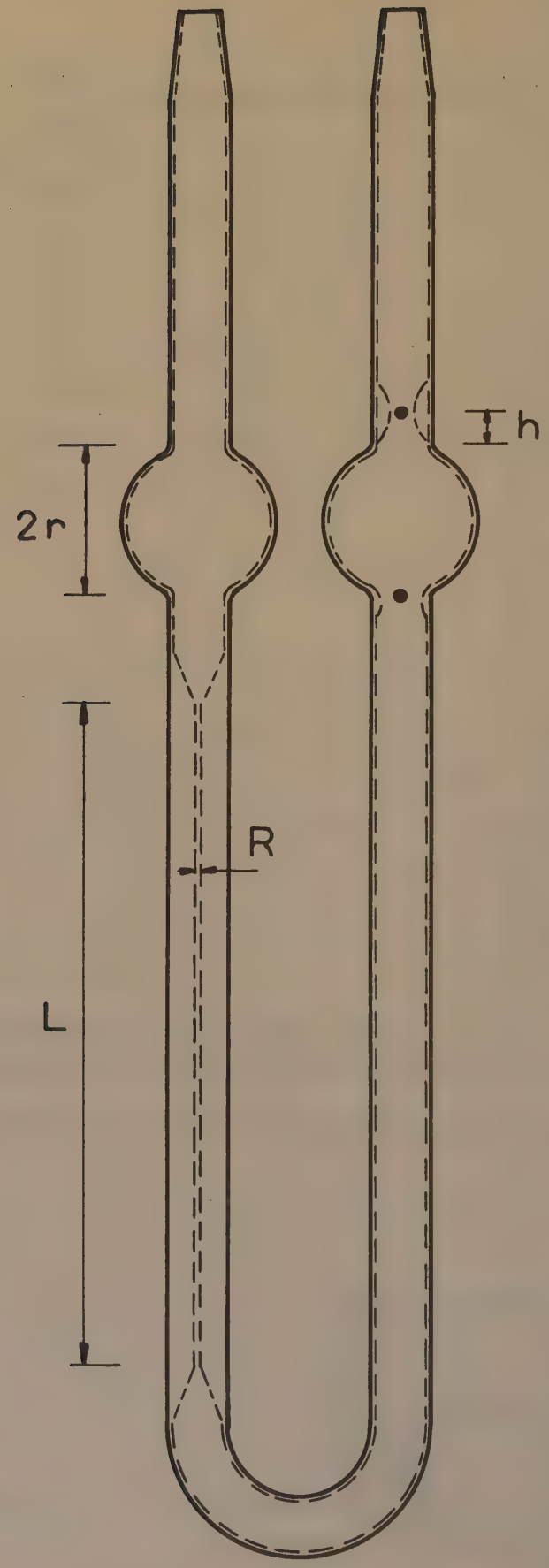


Fig. 13 - Schéma du viscosimètre capillaire

consiste à comprimer de l'air au moyen d'une pression d'eau extérieure. Nous avons apporté peu de modifications au principe de cette méthode : afin d'avoir une meilleure stabilité de la pression, le niveau d'eau est régulé d'abord par le trop plein T.P 1 (figure 12) puis par T.P 2. La pression agissante est égale à la hauteur de la colonne d'eau comprise entre T.P 2 dont la position est réglable et le trop plein fixe T.P 3 contenu dans le réservoir R1. L'élévation du niveau d'eau dans R1 comprime l'air contenu entre R1 et V. L'air est desséché sur D1 et saturé en solvant sur S1 ; le réservoir R2 fait office de volant de pression ; le deuxième dessicateur D2 est destiné à dessécher l'air pouvant provenir du coté haute pression du manomètre M ; le second saturateur à solvant S2 est placé dans le bain thermostaté (à mieux que 10^{-2}°C) B.T à coté du viscosimètre V. La fuite F est destinée à éviter les fluctuations de pressions ; elle débite dans un becher rempli d'eau et on a pris soin de maintenir son débit sensiblement constant et indépendant des changements de pression nécessaires aux mesures. Pour les pressions supérieures à 20 cm d'eau, M était rempli d'eau, et la différence de niveau était lue soit à la règle graduée, soit au cathétomètre ; pour les pressions plus petites, par adjonction de deux réservoirs supérieurs, M était transformé en manomètre de HUYGENS ([55]) les deux liquides employés étant l'eau et le cinnamate d'éthyle.

Les viscosimètres, variantes de celui d'UBBELHODE sont également décrits dans le travail ([53]) et schématisés sur la figure 13 ; leur remplissage nécessite environ 10 cm^3 et le volume de la solution entre les deux repères de mesures est de l'ordre de 3,5 cm^3 ; la longueur des tubes capillaires est comprise entre 10 et 12 cm ; selon la viscosité du solvant, le diamètre du capillaire était choisi dans une gamme allant de

0,200 à 1,000 mm par intervalle de 0,100 mm, afin que, à la pression maximum, le temps d'écoulement soit supérieur à une minute environ ; les tensions de cisaillement maximum ainsi réalisées allaient de 80 à 400 dynes/cm^2 environ.

Pour couvrir la gamme de tensions de cisaillement comprise entre 3 et 13 dynes/cm^2, le même type de viscosimètre a été utilisé ; la seule différence réside dans le volume de la solution écoulée, qui n'est que de 1,5 cm^3 environ, les pressions étant alors comprises entre 5 et 15 cm d'eau.

Les temps d'écoulement étant mesurés au chronographe manuel, la précision sur les viscosités intrinsèques déterminées au moyen des viscosimètres capillaires est de 1 %.

CHAPITRE III

MESURES

Pour chaque solvant, à chaque température, quatre solutions ont été étudiées ; les concentrations c ont été choisies de manière à ce que les viscosités relatives η/η_o s'échelonnent entre 1,07 et 1,60. Toutefois, pour les solvants portés dans les sept dernières lignes du tableau 2, les mesures ont été faites à une seule concentration pour laquelle $\eta/\eta_o \neq 1{,}10$. En ce qui concerne le S2 dans la décaline c-t, les résultats ont été obtenus aux différentes températures par une variation thermique sur une même série de concentrations.

Après avoir été agitées et portées à 50°C pour faciliter la dissolution les solutions ont été laissées au repos pendant huit jours avant la mesure.

pour des raisons de commodité, les mesures ont généralement été faites en allant des gradients les plus faibles vers les plus élevés ; nous avons vérifié que le choix de ce sens n'affectait pas les résultats. Pour chacune des 6 à 11 valeurs différentes du gradient, on a fait au moins six mesures du temps d'écoulement ; leur reproductibilité permet de conclure à l'absence de dégradation mécanique.

Pour le S2 en solution dans les phtalates d'éthyle et de butyle nous avons observé un phénomène apparemment lié à une dégradation avec le temps : un mois après la mesure initiale ($|\eta|_c \neq 475$) la viscosité intrinsèque n'était plus que de l'ordre de 420 ; au bout du deuxième mois elle s'abaissait à 350 environ, valeur qui restait sensiblement inchangée au bout du troisième mois. Le S3 dans les mêmes solvants n'a pas présenté ce comportement et $|\eta|_o$ est resté invariable durant deux mois, comme du reste la viscosité intrinsèque du S2 dans d'autres solvants. En l'absence de mesures de masses (impossibles en raison de la faible quantité de solution dont nous disposions) nous pensons qu'il s'agit là d'un phénomène de désenchevêtrement (mise en solution très longue) ; il est remarquable de noter que les différentes courbes $|\eta|_r = f(\beta)$ obtenues durant ces deux mois sont presque superposables à condition de calculer β à partir de la masse $M = 10^7$ du S2 et des valeurs mesurées de $|\eta|_o$.

Les mesures fournissent le rapport t/t_o du temps d'écoulement de la solution à celui du solvant. Dans le cas du viscosimètre rotatif, nous avons admis que les corrections dues à la légère variation de G dans l'entrefer étaient négligeables et que η/η_o se déduisait directement de la valeur de t/t_o corrigé du frottement dû au palier d'air. Dans le cas des viscosimètres capillaires la correction du terme d'énergie cinétique a été faite selon la méthode classique qui est

rappelée dans l'appendice III. Nous avons constaté que cette correction était nécessaire, contrairement à ce que pensaient VAN DER WYCK et MEYER ([53]) et VALLET ([54]). La correction due à la variation du gradient de vitesse le long d'un rayon du capillaire a été faite selon le traitement de VAN OENE et CRAGG ([56]), et les valeurs corrigées se rapportent à la tension de cisaillement à la paroi (cf. appendice III) ; ce sont ces valeurs que nous utiliserons.

CHAPITRE IV

DETERMINATION DE LA VISCOSITE INTRINSEQUE

1. Viscosité intrinsèque à gradient fini $|\eta|$

La connaissance de η/η_o permet de calculer la viscosité réduite $(\eta - \eta_o)/\eta_o c = \eta_{sp}/c$ (η_{sp} : viscosité spécifique) et d'accéder ensuite, par extrapolation graphique, à $|\eta|$; plusieurs méthodes ([57,58,59,60]) ont été proposées pour cette extrapolation. Nous avons toujours obtenu des droites satisfaisantes en portant η_{sp}/c en fonction de c selon la loi de HUGGINS ([56])

$$\eta_{sp}/c = |\eta| + k|\eta|^2 c \qquad (16)$$

IBRAHIM ([60]) a montré que la loi de SCHULTZ-BLASCHKE ([58])

$$\eta_{sp}/c = |\eta| + k|\eta|\eta_{sp} \qquad (17)$$

était plus générale que la loi (16) ; aussi avons nous recalculé selon la loi (17) les résultats relatifs au polystyrène S2 et au PMM M1. Nous avons pu constater que les lois (16) et

et (17) donnent des représentations linéaires également satisfaisantes, tout en fournissant des valeurs de $|\eta|$ légèrement différentes ; cependant la différence, ne dépassant pas 5 %, varie peu avec le gradient et n'affecte pratiquement pas de ce fait la quantité $|\eta|/|\eta|_o$; par contre la différence entre les valeurs de la constante de HUGGINS k obtenues selon les lois (16) ou (17) peut atteindre 30 % ($k(16) > k(17)$) ; la forme des courbes représentant k en fonction de β reste toutefois presque inchangée ; enfin les valeurs de k dans les solvants θ déterminées selon l'équation 17 sont voisines de la valeur théorique 0,5. Pour cet ensemble de raisons, les résultats relatifs au S2 et au M1 présentés dans ce travail ont été déterminés avec la loi (17), mais comme la quantité qui nous intéresse le plus est $|\eta|/|\eta|_o$ la loi (16) a continué à être utilisée pour tous les autres produits.

En ce qui concerne les résultats rapportés au tableau 2 pour lesquels les mesures n'ont été faites qu'à une seule concentration, les valeurs de $|\eta|$ ont été calculées au moyen de l'équation (17) en adoptant pour k une valeur voisine de celle observée dans des solvants de qualité comparable ($k \neq 0,35$) ; on suppose en outre que la variation de k avec β est peu importante, ce qui est effectivement le cas à l'exception toutefois des solvants présentant l'effet de remontée de $|\eta|$ avec β (cf. II, ch. VI, 3 et figure 28). Dans ces conditions comme η/η_o est assez petit, une erreur de 0,1 sur k n'entraîne qu'une erreur de 1,5 % sur $|\eta|$, et comme les erreurs commises de ce fait sur $|\eta|$ et $|\eta|_o$ se compensent sensiblement, il est raisonnable de penser que les valeurs de $|\eta|/|\eta|_o$ sont pratiquement exactes.

2. Viscosité intrinsèque à gradient nul $|\eta|_o$

$|\eta|_o$ s'obtient normalement par extrapolation à G = O de la courbe représentant $|\eta|$ en fonction de G ; cette extrapolation est très controversée. L'ensemble des théories indique que $(d|\eta|/dG)_{G=O} = O$; ce résultat est vérifié de manière convaincante dans un travail de EISENBERG ([62]) relatif à l'acide desoxyribonucléique ; mais il n'est pourtant pas impossible, en tenant compte des limites d'erreur, de faire passer une droite de pente non nulle par les points expérimentaux. Pour d'autres expérimentateurs, et en particulier CLAESSON et LOHMANDER ([63]), la pente à l'origine des courbes $|\eta| = f(G)$ n'est pas nulle, et on a même, dans un domaine de valeurs de G assez étendu, la relation

$$|\eta| = |\eta|_o (1 - jG) \qquad (18)$$

où j est une constante ; mais ces résultats n'excluent pas la possibilité de l'existence, à des gradients encores plus faibles, d'une tangente horizontale, la linéarité du développement en G étant alors due à ce que la courbe est longtemps confondue avec sa tangente inflexionnelle. En fait, il semble que seul un gain d'au moins une décade sur la précision des mesures aux faibles gradients permettrait peut-être de répondre à la question.

Dans le présent travail, $|\eta|_o$ a été déterminé le plus souvent en admettant que la valeur de $|\eta|$ obtenue au viscosimètre rotatif ($\tau_o \leq 10^{-2}$ dyne /cm^2) était identique à $|\eta|_o$; notons d'ailleurs qu'il n'a pas été possible d'observer une différence significative entre les valeurs de $|\eta|$ déterminées à diverses tensions de cisaillement comprises entre 5.10^{-4} et 10^{-2} dyne /cm^2.

Il est également possible d'extrapoler graphiquement à G = O les valeurs de $|\eta|$ déterminées au viscosimètre capillaire ; nous avons toujours observé une très bonne concordance entre la valeur mesurée au viscosimètre rotatif et cette extrapolation. Aussi cette dernière méthode a parfois été utilisée seule pour déterminer $|\eta|_o$; dans ce cas cependant nous confirmions le résultat expérimental par un calcul fondé sur la représentation linéaire (éq. 19, ci-après) dont il sera question en annexe.

CHAPITRE V

RESULTATS

Les courbes donnant la variation de $|\eta|/|\eta|_o$ en fonction de β pour les différents produits étudiés sont représentés sur les figures 14, 15, 16, 17 (relatives au S2), 18 (S3), 19 (S4), 20 (M1) et 21 (S5 et S6). Lorsque plusieurs figures sont relatives à un même produit les courbes extrêmes ont été reproduites sur chacune d'elles afin de servir de repères lorsque l'on compare les figures entre elles. Sur la figure 15, les courbes en traits discontinus sont des courbes théoriques selon PETERLIN ([21]) ; nous y reviendrons ultérieurement.

Dans la dernière colonne des tableaux 2, 3, 4 et 5 on a porté la valeur de l'effet non-newtonien $E = 1 - |\eta|_r$ à $\beta = 7$; cette valeur de β a été choisie d'une part car elle est assez grande pour que la précision sur E soit acceptable (E suffisemment grand), l'erreur absolue sur E étant $\Delta E \# 0{,}02$, et d'autre part parce qu'elle est assez faible pour que les phénomènes de remontée de $|\eta|$ aux gradients élevés ne se

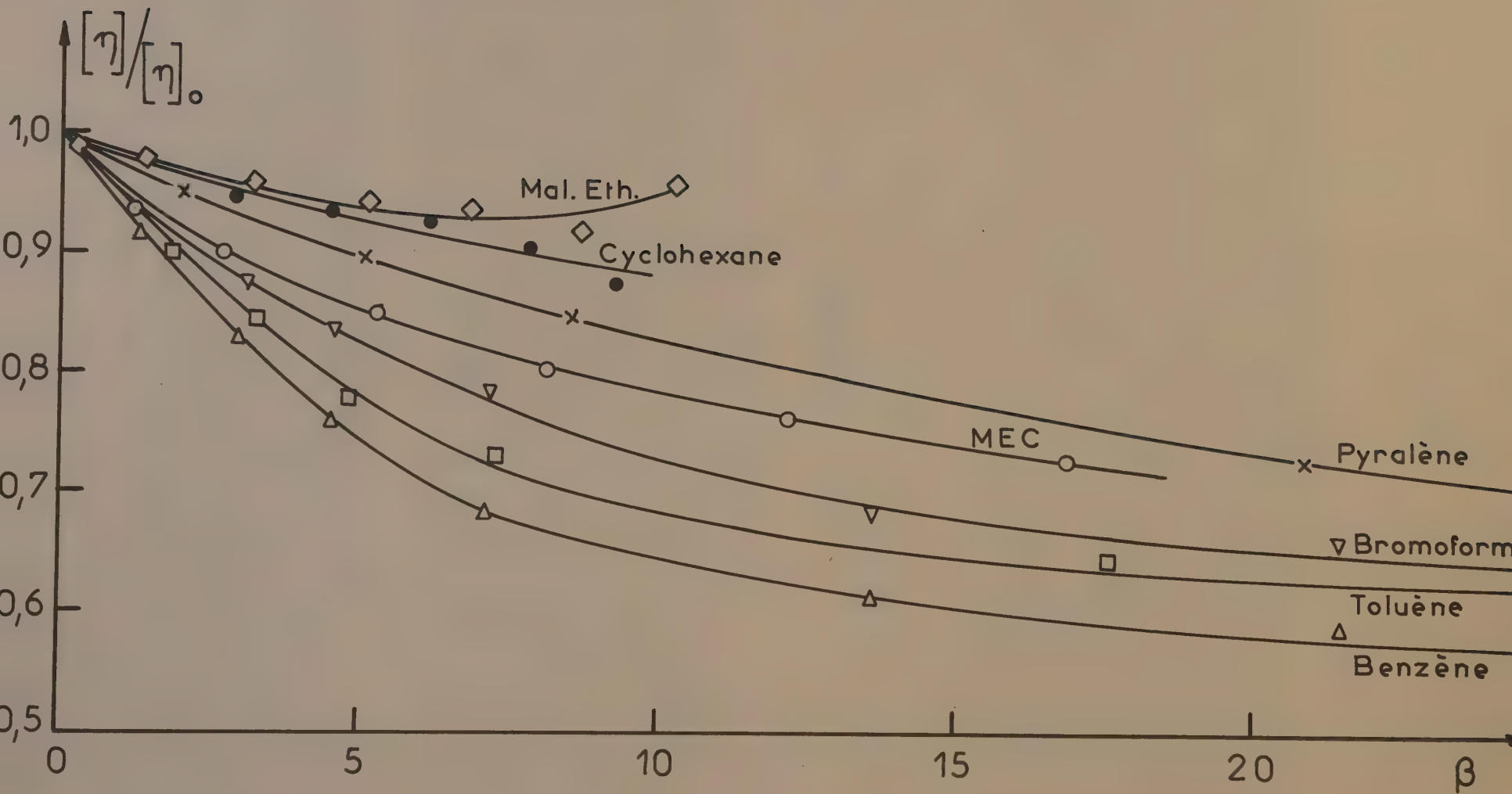


Fig. 14 - Variation de $|\eta|/|\eta|_0$ avec β pour le S2.

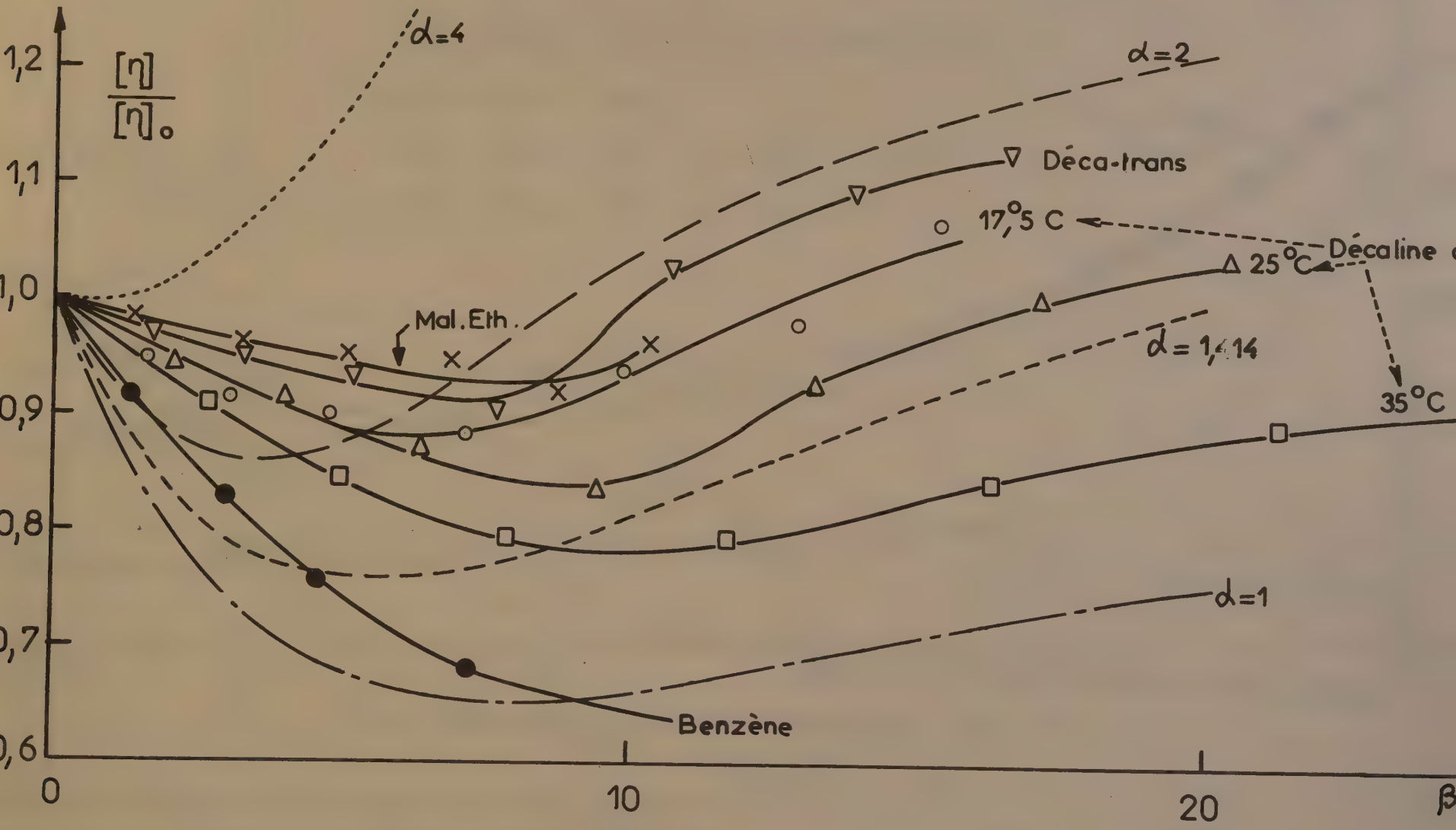


Fig. 15 - Variation de $|\eta|/|\eta|_0$ avec β pour le S2. Les courbes en traits discontinus sont des courbes théoriques selon PETERLIN ([21])

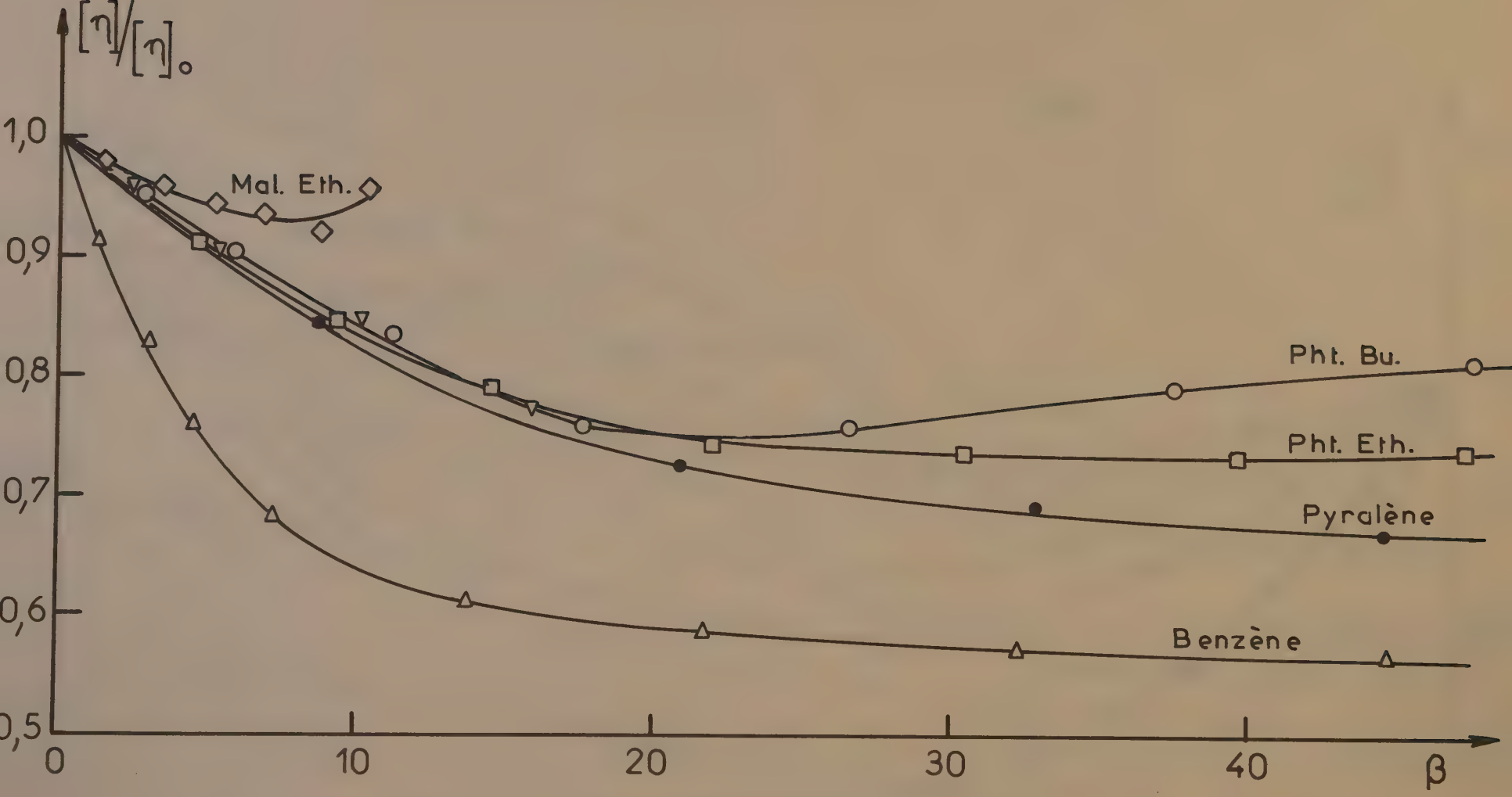


Fig. 16 - Variation de $|\eta|/|\eta|_o$ avec β pour le S2

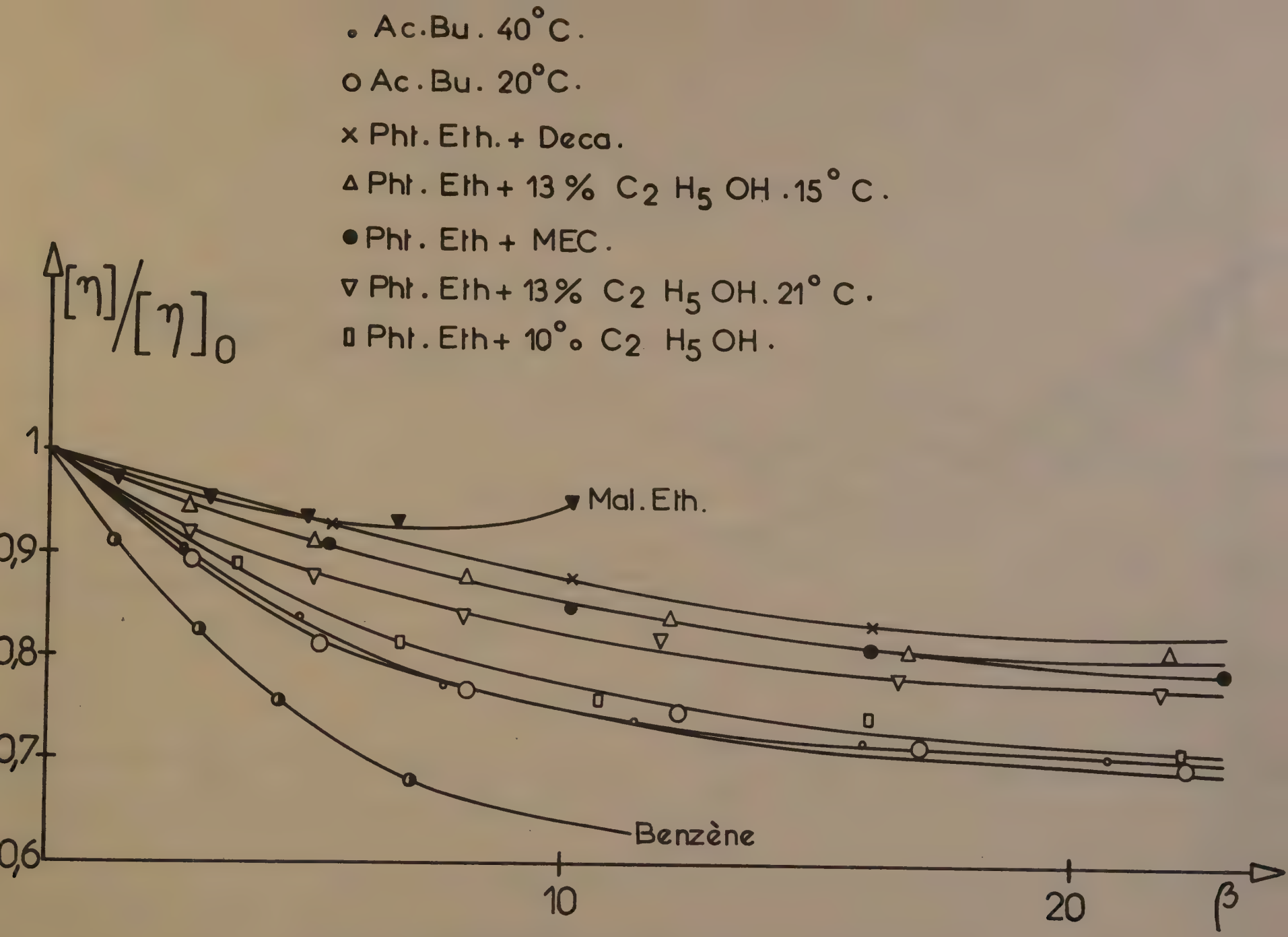


Fig. 17 - Variation de $|\eta|/|\eta|_o$ avec β pour le S2.

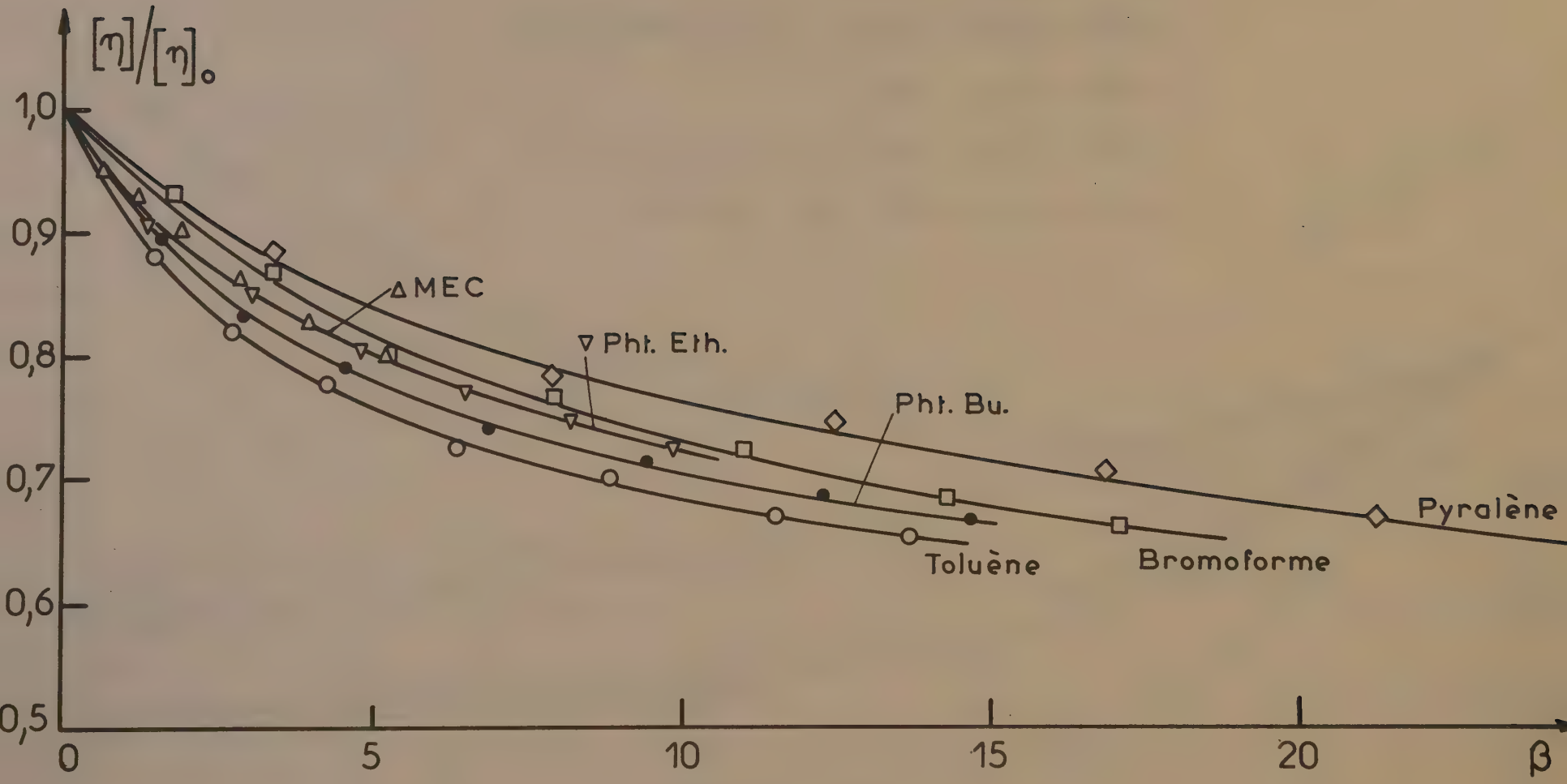


Fig. 18 - Variation de $|\eta|/|\eta|_0$ avec β pour le S3.

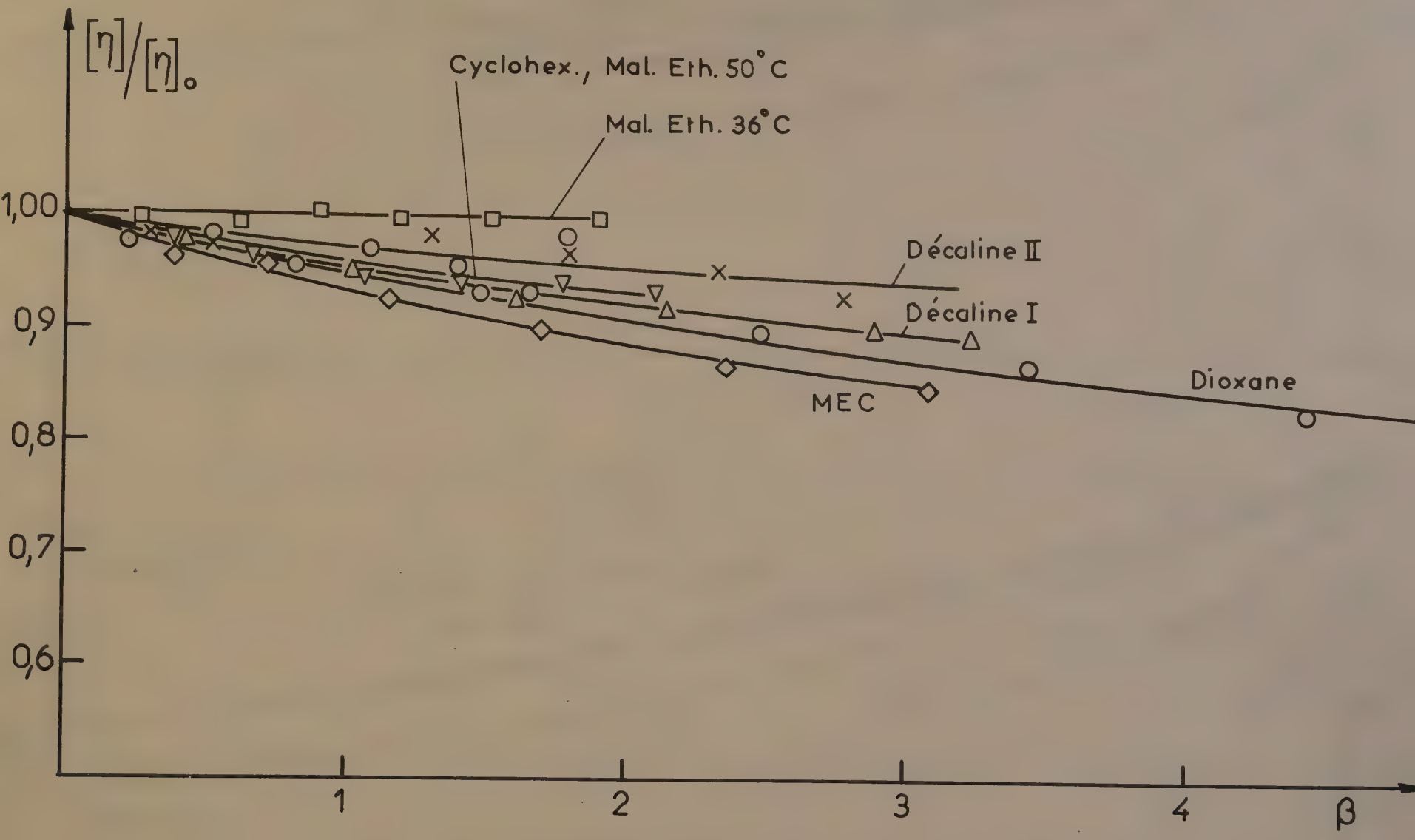
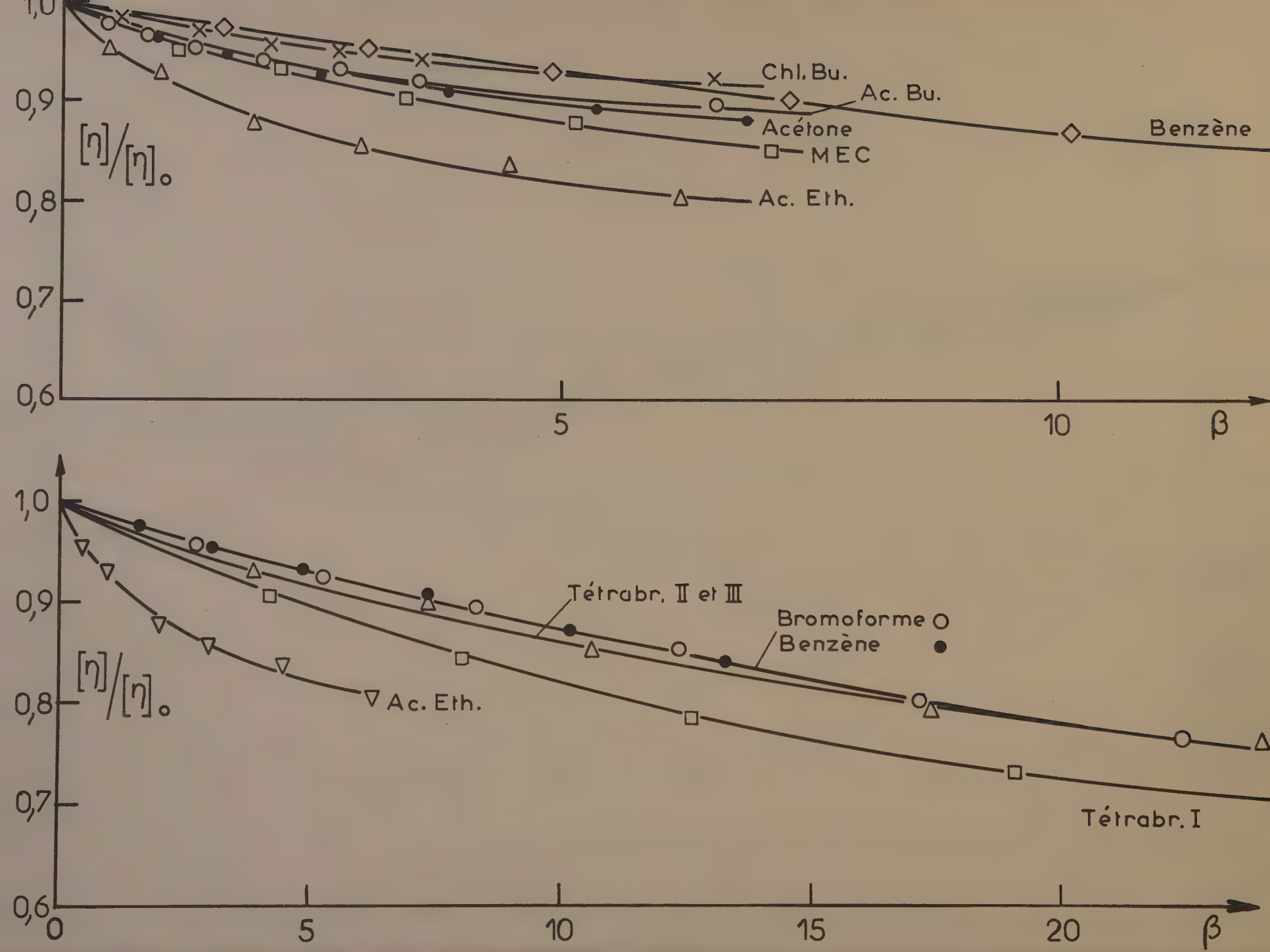


Fig. 19 - Variation de $|\eta|/|\eta|_o$ avec β pour le S4.


1,0
0,9
0,8
0,7
0,6
[η]/[η]o
Chl. Bu.
Ac. Bu.
Acétone
MEC
Ac. Eth.
Benzène
5
10
β
1,0
0,9
0,8
0,7
0,6
[η]/[η]o
Tétrabr. II et III
Bromoforme
Benzène
Ac. Eth.
Tétrabr. I
0
5
10
15
20
β

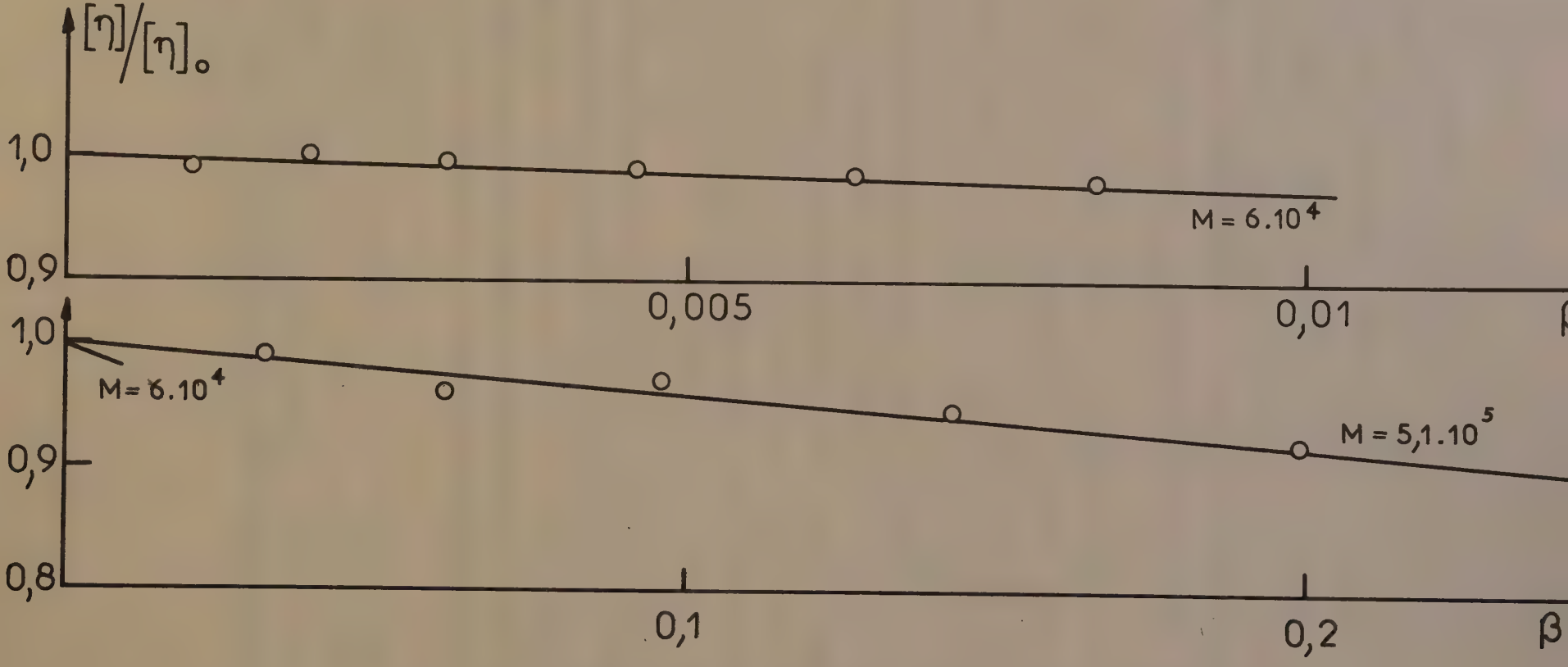


Fig. 21 - Variation de $|\eta|/|\eta|_o$ avec β pour les S5 et S6

manifestent pas encore.

Dans l'exploitation ultérieure des résultats, on sera amené à utiliser la loi empirique

$$\frac{\beta}{1 - |\eta|_r} = a\beta + b \qquad (19)$$

Nous avons trouvé que cette loi représente très bien la plupart des résultats théoriques et expérimentaux (sauf lorsqu'il y a remontée de $|\eta|$) lorsque $|\eta|_r < 0{,}9$ et souvent au delà. En annexe à ce travail nous discuterons cette représentation d'une manière plus détaillée et nous en donnerons d'autres applications.

Notons encore que, selon la loi (19) la viscosité intrinsèque à $G = \infty$ est donnée par

$$|\eta|_\infty / |\eta|_o = 1 - 1/a \qquad (20)$$

et la pente à l'origine des courbes $|\eta|_r = f(\beta)$ par

$$d|\eta|_r / d\beta = - 1/b \qquad (21)$$

L'examen de l'ensemble des courbes des figures précédentes entraîne immédiatement un certain nombre de remarques :

- Quoique les tensions de cisaillement atteintes n'aient jamais été très élevées, on voit déjà apparaître dans la plupart des cas le comportement asymptotique de $|\eta|_r$, ce qui permet de penser que la relation (20) fournira une bonne approximation de $|\eta|_\infty$.

- La représentation $|\eta|_r = f(\beta)$ est commode, car elle rassemble les courbes en un réseau serré ; néanmoins on n'obtient pas la courbe universelle prévue par certaines théories ; d'ailleurs les courbes ne donnent que rarement lieu à des superpositions ou à des croisements pour $\beta < 10$.

- Il n'a pas été possible de constater un accord quantitatif entre les courbes expérimentales et celles résultant des théories précédemment énumérées (Introduction, ch.I).

- Dans un certain nombre de cas concernant le S2 on observe la remontée ou le palier de $|\eta|$ annoncés par la théorie de PETERLIN ([20]).

- Dans un bon solvant (toluène), la viscosité intrinsèque de polystyrènes de masses aussi faibles que 510 000 et 60 000 présente un comportement non-newtonien ; ceci est d'autant plus remarquable que, compte tenu des valeurs de β, l'effet non-newtonien est considérable : à G = 17 300 s^{-1} E = 0,135 pour le S5 ($|\eta|_o$ = 128 $cm^3\ g^{-1}$; β = 0,27) et E = 0,020 pour le S6 ($|\eta|_o$ = 33,2 $cm^3\ g^{-1}$; β = 0,0083) ; la relation (21) permet d'obtenir la valeur des coefficients b ; elle est respectivement égale à 2 et 0,42.

CHAPITRE VI

DISCUSSION

On va essentiellement discuter dans ce qui suit les résultats obtenus pour le polystyrène S2 et le polyméthacrylate de méthyle M1 ; on examinera en particulier la variation de l'effet non-newtonien E (mesuré à β = 7) avec le

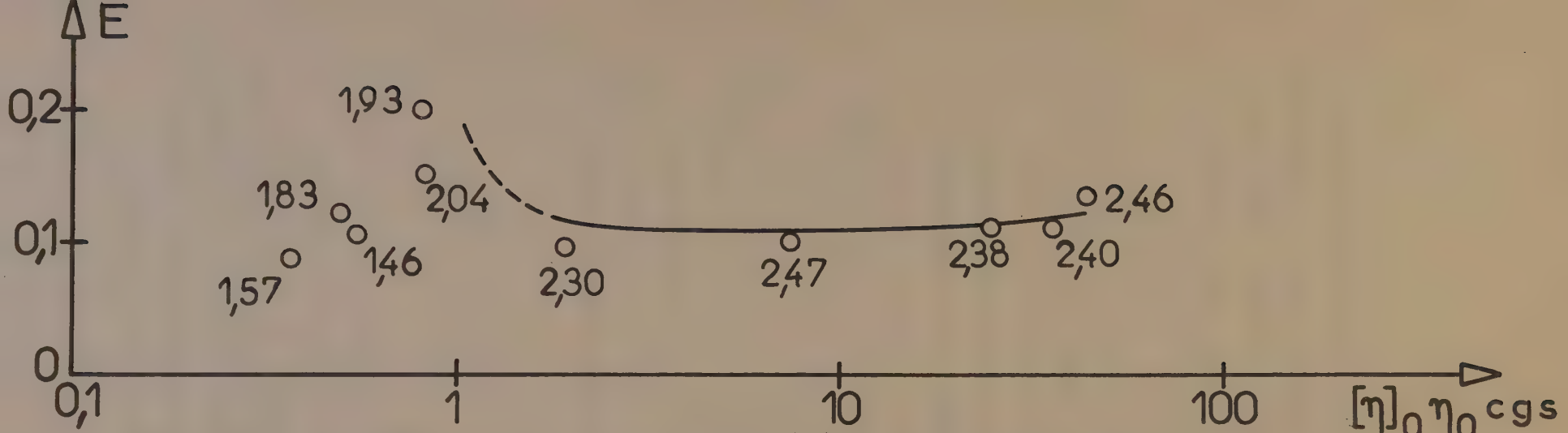


Fig. 24 - Variation de E (à β = 7) avec $|\eta|_0 \eta_0$ pour le M1 : les valeurs du paramètre α_ℓ sont portées en regard des points expérimentaux.

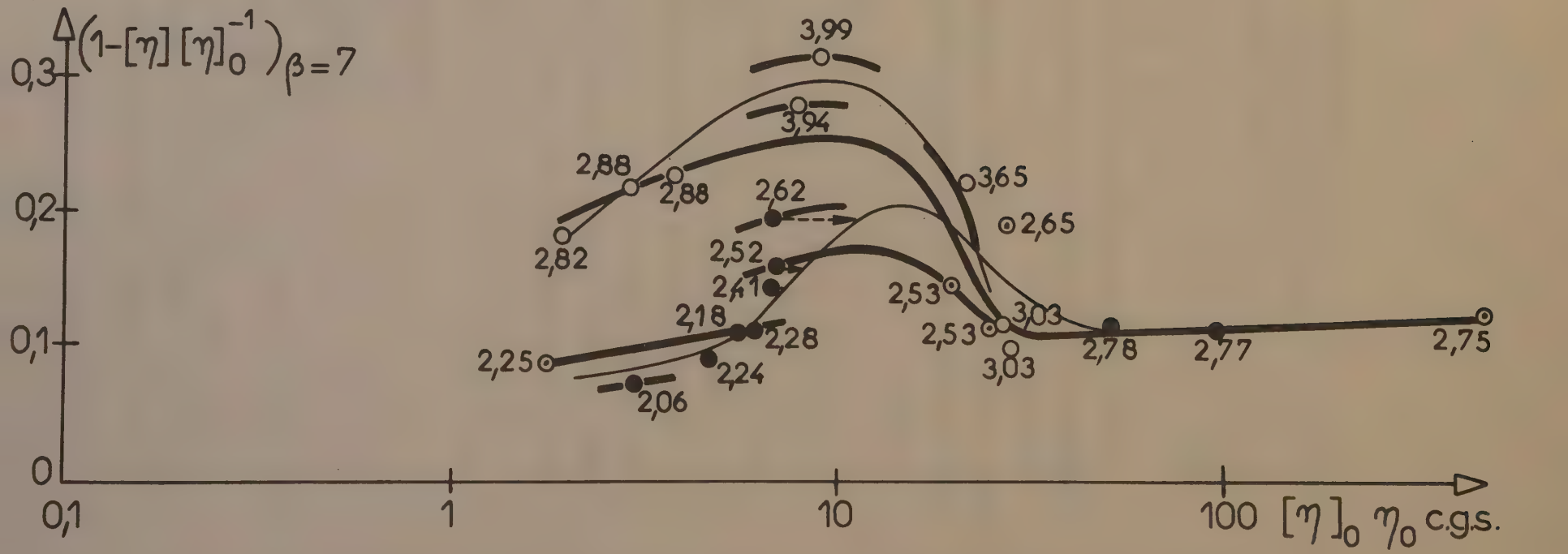


Fig. 22 - Variation de E (à β = 7) avec $|\eta|_0 \eta_0$ pour le S2 ; les valeurs du paramètre α_ℓ sont portées en regard des courbes ou des points

produit $|\eta|_o \eta_o$ et avec α_ℓ , la remontée de $|\eta|$ aux β élevés, la variation de la constante de HUGGINS k avec β et celle des coefficients a et b avec les différents paramètres ; on fera enfin une remarque concernant la possibilité de tenir compte de l'influence de la polydispersité sur E.

1. Variation de l'effet non-newtonien E avec $|\eta|_o \eta_o$ et α_ℓ

A. Polystyrène S2

Sur la figure 22 on a porté pour le S2 l'effet non-newtonien expérimental E (cf. tableau 2) en fonction de $|\eta|_o \eta_o$; la valeur de α_ℓ est indiqué en regard de chaque point.

La disposition des points expérimentaux conduit à deux séries de courbes représentatives possibles .

a) En joignant les points ayant des valeurs de α_ℓ voisines, on obtient un réseau de courbes qui dépendent du paramètre α_ℓ. Aux faibles valeurs de $|\eta|_o \eta_o$ (grandes viscosités internes) ces courbes restent différenciées les unes des autres, ce qui est peut être dû, au moins en partie, à l'apparition de l'effet d'orientation (cf. figure 4) ([18]) ; dans ces conditions en effet, E doit être d'autant plus élevé que la molécule est plus allongée et donc que α_ℓ est plus grand. Par contre, pour les valeurs de $|\eta|_o \eta_o \geq 25$ les courbes semblent se confondre, indépendamment de la valeur de α_ℓ, en une droite voisine de l'horizontale E = 0,120. Nous verrons un peu plus loin la signification qu'il faut attacher à cette valeur.Enfin, pour $2 \leq |\eta|_o \eta_o \leq 25$, les courbes précédentes paraissent passer par un maximum pour $|\eta|_o \eta_o \neq 8$.

b) Dans la seconde représentation, les points se groupent au voisinage respectif de deux courbes en trait fin, et sont de ce fait divisés en deux catégories. La première comprend les points (o) ne présentant pas l'effet de remontée

de $|\eta|$ avec β (Introduction ch. I, 2Ca) ; les valeurs de α_ℓ correspondantes sont toutes supérieures à 2,7. Dans la seconde catégorie se trouvent tous les points présentant l'effet de remontée (●) [x] ainsi que ceux où la remontée est soupçonnée (⊙) (cf. figures 15,16,17 et ci-dessous § 3A) ; pour tous ces points les valeurs de α_ℓ sont inférieures à 2,8. La première de ces courbes, qui ressemble beaucoup aux courbes théoriques de la figure 4, passe par un maximum pour la même valeur $|\eta|_o \eta_o \# 8$ que celle déterminée dans le tracé précédent. L'ordonnée du maximum de la deuxième courbe est beaucoup plus faible et son abscisse se situe à $|\eta|_o \eta_o \# 15$.

Il est difficile de faire un choix entre les représentations (a) et (b). Les conclusions et interprétations suivantes ne sont toutefois pas affectées par cette incertitude.

- L'effet non-newtonien dépend de la viscosité interne pour les valeurs de $|\eta|_o \eta_o$ comprises entre 2 et 25. Cette constatation, conforme à la théorie de CERF, est particulièrement visible dans la représentation (b), mais elle est également valable pour le tracé (a) puisque les différentes courbes, sans ressembler à celles de la figure 4, présentent également un maximum et concourent au delà de $|\eta|_o \eta_o \# 25$.

- Les courbes théoriques de la figure 4 représentant la variation de l'effet non-newtonien théorique E_ℓ à $\beta = 7$ en fonction de $\mathcal{M}\eta_o / \mathcal{M}$ passent par un maximum pour $(\mathcal{M}\eta_o / \mathcal{M})_{max} \# 2{,}8.10^{-2}$. La comparaison entre l'abscisse de ce maximum et celui ($(|\eta|_o \eta_o)_{max} = 8$) des courbes expérimen-

---

[x] Une variation de température entraîne une modification de la valeur de la viscosité interne ; les flèches indiquent approximativement le déplacement que l'on peut attendre d'une telle modification par rapport aux points obtenus à t # 20°C

tales (tracés (a) et (b)) permet une détermination de la valeur de la viscosité interne. On a en effet

$$\mathcal{N}/M = \frac{(|\eta|_o \eta_o)_{max}}{RT} \cdot \left(\frac{\mathcal{N}}{\mathcal{N}\eta_o}\right)_{max} \qquad (22)$$

La valeur ainsi trouvée, $\mathcal{N}/M = 1{,}17.10^{-8}$ est en très bon accord avec celles déterminées pour le PS en biréfringence d'écoulement (cf. I, ch. II, 2A). Notons cependant que pour obtenir ce résultat nous avons négligé la deuxième courbe de la représentation (b) à laquelle correspond une valeur $\mathcal{N}/M = 2{,}18.10^{-8}$ ($(|\eta|_o \eta_o)_{max} = 15$) ; nous verrons ci-dessous ce qu'il faut penser de cette valeur.

- La théorie de CERF prévoit que $E \to 0$ lorsque $|\eta|_o \eta_o \to \infty$; dans la représentation (a) nous avons observé qu'aux valeurs de $|\eta|_o \eta_o > 25$ il subsistait un effet non-newtonien résiduel $E_{res} \neq 0{,}120$; cette constatation paraît également vraisemblable dans le cas (b). On peut considérer que cet effet résiduel provient des nombreuses causes dont la théorie ne tient pas compte, et en particulier de la variation des interactions hydrodynamiques.

- L'effet de remontée de $|\eta|$ avec β est dû ([20]) au moins partiellement (cf. ci-dessous § 2) à la variation des interactions hydrodynamiques avec β. Il est satisfaisant de constater que cet effet n'apparaît que pour les faibles valeurs de α_ℓ ; c'est alors que la chaîne est la plus compacte, donc que les interactions hydrodynamiques sont les plus fortes ; selon toute vraisemblance, c'est dans ces conditions que la variation des interactions hydrodynamiques avec β sera la plus importante.

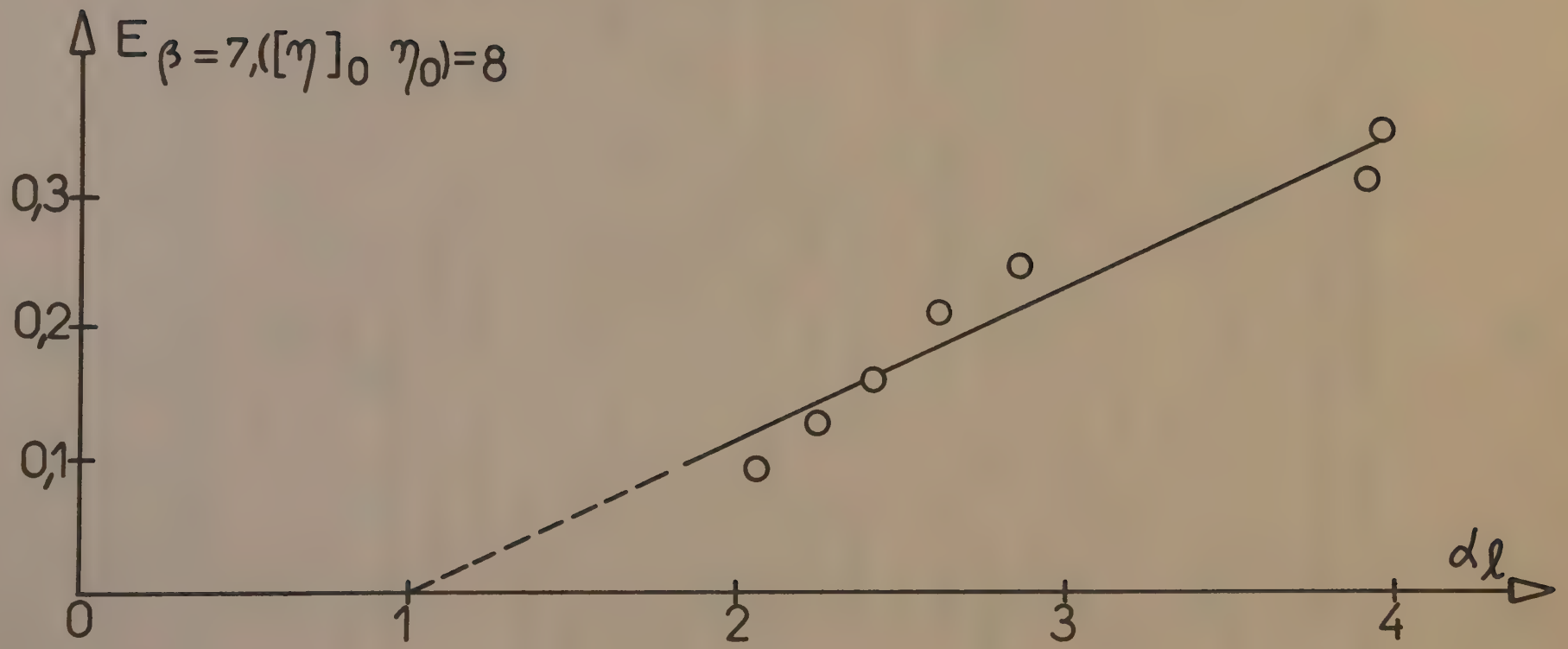


Fig. 23 - Variation de E (à β = 7) avec α_ℓ pour le S2.

Les remarques que nous allons faire maintenant sont particulières à chaque représentation.

Représentation (a). Dans la région $2<|\eta|_o\eta_o<25$ l'effet non-newtonien dépend à la fois de la viscosité interne et de l'expansion de la molécule à G = O ; l'influence de cette dernière est particulièrement mise en évidence sur la figure 23 ou l'on a porté les valeurs de E pour $\beta = 7$ et $|\eta|_o\eta_o = 8$ (intersection des courbes de la figure 21 par une droite d'équation $|\eta|_o\eta_o = 8$) en fonction de α_ℓ ; on obtient sensiblement une droite dont l'ordonnée à l'origine est nulle pour $\alpha_\ell = 1$; il n'est pas exclu toutefois que pour $\alpha_\ell < 2,8$, la variation soit un peu plus rapide que celle de la droite moyenne qui a été tracée. Nous avons vu (Introduction ch. I) que certaines théories ([25,29,31,32]) attribuent l'origine de l'effet non-newtonien à l'expansion de la chaîne à G = O ; cependant les faits expérimentaux montrent que ces théories, tout en négligeant l'effet de la viscosité interne, surestiment encore la valeur de E et de sa variation avec α_ℓ.

La comparaison quantitative est par contre assez favorable à la théorie avec viscosité interne ([18]) ; en effet, si l'on fait la différence entre l'effet non-newtonien maximum observé pour $\alpha_\ell \neq 4$ et E_{res}, on trouve $E_{max,\alpha\neq4} - E_{res} \neq 0,200$; cette valeur se situe entre la valeur théorique correspondant au cas des interactions hydrodynamiques faibles et celle relative aux fortes interactions (cf. figure 4). Pour les valeurs $\alpha_\ell \leq 3$, la théorie de CERF surestime également la part de l'effet non-newtonien dû à la viscosité interne ; ceci est peut être dû à l'influence de la variation des interactions hydrodynamiques ([21]) qui commence à se manifester pour $\alpha_\ell < 2,8$ (cf. représentation (b)).

Représentation (b). Du point de vue de la théorie avec viscosité interne, qui est la seule à prévoir un comportement de $E = f(|\eta|_0 n_0)$ semblable aux courbes tracées en trait fin (figure 22), il sera nécessaire de trouver une explication au fait que, pour un même produit, on obtienne des courbes différentes. Une hypothèse assez naturelle consisterait à admettre que les valeurs de $\mathfrak{N}/M$ soient différentes pour chacune des deux courbes. Malheureusement, ce sont précisément les deux valeurs numériques déterminées précédemment ($\mathfrak{N}/M = 1{,}17.10^{-8}$ et $\mathfrak{N}/M = 2{,}18.10^{-8}$) qui constituent un argument sérieux ([18]) contre cette hypothèse ; il est en effet difficile d'admettre que la viscosité interne soit plus élevée dans les solvants présentant l'effet de remontée de $|\eta|$: cette remontée provient -au moins en partie- de la variation des interactions hydrodynamiques ; cette variation étant d'autant plus faible que la molécule est moins déformable, une valeur de $\mathfrak{N}/M$ plus élevée devrait entraîner la disparition de l'effet de remontée.

On pourrait peut être admettre que l'influence de la remontée de $|\eta|$ se fait déjà sentir de manière considérable aux valeurs de $\beta \leq 7$; de ce fait l'ordonnée des points figurant sur la deuxième courbe serait généralement beaucoup trop faible ; c'est cet affaiblissement qui conduirait à l'existence d'une seconde courbe.

B. Polyméthacrylate de méthyle

Pour le PMM la biréfringence d'écoulement fournit $\mathfrak{N}/M \# 1{,}35.10^{-7}$ ([14]) ; on peut alors calculer (éq. 22) l'abscisse $|\eta|_0 n_0$ du maximum de E ; on trouve $(|\eta|_0 n_0)_{max} \# 90$. La figure 24 représente E à $\beta = 7$ en fonction de $|\eta|_0 n_0$. Au cours de nos mesures $|\eta|_0 n_0$ n'a pas dépassé la valeur de 45

ce qui explique l'absence de maximum dans ce cas ; en outre, par analogie au polystyrène on peut s'attendre à ce que ce maximum soit très estompé dans l'hypothèse où il dépend de α_ℓ, les valeurs de ce paramètre étant relativement faibles dans le cas de ce PMM.

D'après les expériences de biréfringence d'écoulement, la transition entre macromolécule souple et macromolécule rigide (cf. le partie) doit se produire dans le cas du PMM, pour $|n|_0 n_0 \neq 9$; cette valeur, obtenue à $\beta = 0$, n'est pas nécessairement celle qui doit être observée aux valeurs moyennes de β ; dans nos expériences, on constate que pour $|n|_0 n_0 < 1,5$, donc très probablement dans la zone "rigide" E prend des valeurs égales ou supérieures à celles observées dans la région où $|n|_0 n_0 > 1,5$, malgré des α_ℓ plus faibles (cependant il n'y a apparemment pas de corrélation simple entre E et α_ℓ dans la région rigide) ; ce comportement entièrement différent de celui qui vient d'être décrit pour le S2 dans la région déformable, paraît donc caractéristique de la région rigide : à α_ℓ égal la valeur de E dans la zone souple est inférieure à celle en région rigide. On voit par conséquent que l'étude en fonction de la viscosité du solvant permet également de mettre en évidence par viscosité non-newtonienne la transition entre macromolécule souple et macromolécule rigide.

C. Polystyrène S3 et S4

Les points obtenus sont insuffisants pour dégager des conclusions claires ; il semble toutefois que l'effet de la viscosité interne s'atténue lorsque la masse diminue et que l'effet non-newtonien résiduel aux valeurs élevées de $|n|_0 n_0$ soit un peu plus élevé.

2. Augmentation de la viscosité intrinsèque avec β

Les figures 15, 16 et, dans une mesure moindre, 17 présentent des exemples manifestes de remontées ou de paliers de $|\eta|$ avec β. Sur la figure 15 on a porté en outre les courbes théoriques de PETERLIN ([21]) ; elles sont différenciées par le facteur d'expansion α. Contrairement au résultat de BUROW et coll. ([24]), obtenu dans un solvant de 10 poises, les mesures ont été faites ici dans des solvants peu visqueux (décalines et malonate d'éthyle) ou moyennement visqueux (phtalates) ; nous nous sommes particulièrement attachés à vérifier l'absence de dégradation et d'autres perturbations en nous assurant de la parfaite reproductibilité des mesures malgré des passages répétés aux gradients élevés.

Sur la figure 15, on voit que si les courbes expérimentales ressemblent bien aux courbes théoriques, il n'en existe pas moins deux divergences importantes : dans nos expériences la décroissance initiale augmente avec la qualité du solvant, et par conséquent avec α ; d'autre part l'accroissement ultérieur est d'autant plus faible que α est plus élevé. Ces deux observations sont contraires à la théorie et la dernière donne probablement la raison pour laquelle aucune remontée n'a jamais pu être décelée dans les bons solvants usuels.

Sur la figure 15 l'abscisse des minimums expérimentaux semble concorder assez bien avec la théorie ; ce n'est qu'une apparence puisque dans le phtalate de butyle (figure 16) le minimum se situe à $\beta = 22$; dans ce cas, la remontée de $|\eta|$, assez faible d'ailleurs, semble atteindre un palier pour $\beta \neq 50$; les mesures n'ayant pu être effectuées que jusqu'à $\beta \neq 60$, l'éventuelle décroissance ultérieure (prévue par PETERLIN) n'a pas pu être observée. Dans tous les autres cas (phtalate d'éthyle

essentiellement) il n'y a qu'un palier horizontal apparaissant assez brusquement et se prolongeant jusqu'à la valeur extrême atteinte par β.

Notons encore que, comme on le verra ultérieurement par l'examen des courbes $k = f(\beta)$ (§ 3A), on peut prévoir la remontée de $|\eta|$ à partir de $\beta \neq 80$ dans le pyralène et de $\beta \neq 10$ dans le cyclohexane.

L'ensemble de nos résultats ne permet pas encore de définir avec certitude les variables agissant sur l'augmentation de $|\eta|$. La seule théorie à prévoir cet effet est fondée sur la variation des interactions hydrodynamiques avec β, et il semble bien (cf. § 1A) qu'il s'agisse là de la cause principale. Toutefois la viscosité interne ne paraît pas étrangère à ce phénomène ; on constate en effet que, contrairement à ce que prévoit la théorie de PETERLIN, l'abscisse β_m du minimum de $|\eta|/|\eta|_o$ n'est pas une constante, mais est d'autant plus élevée que la viscosité interne est plus faible. En outre, à qualité égale de solvant, la remontée est plus prononcée lorsque η_o est plus élevé ; enfin à viscosités internes voisines, la figure 15 montre que la remontée est d'autant plus grande que le solvant est moins bon (α_ℓ plus petit), ce qui est conforme aux constatations faites au § 1A, selon lesquelles cet effet n'apparaît que pour $\alpha_\ell < 2,8$. Il est ainsi possible d'expliquer l'absence de remontée de $|\eta|$ dans la méthyléthylcétone, solvant de qualité comparable au pyralène, mais de viscosité interne beaucoup plus élevée, de même que la différence de comportement entre le phtalate d'éthyle (effet faible) et le phtalate de butyle dont la viscosité interne est deux fois plus petite. Les observations précédentes, et en particulier celle relative à la variation de β_m avec la viscosité interne permettent de comprendre que la valeur de $\beta_m = 60$ du minimum de $|\eta|$ trouvée

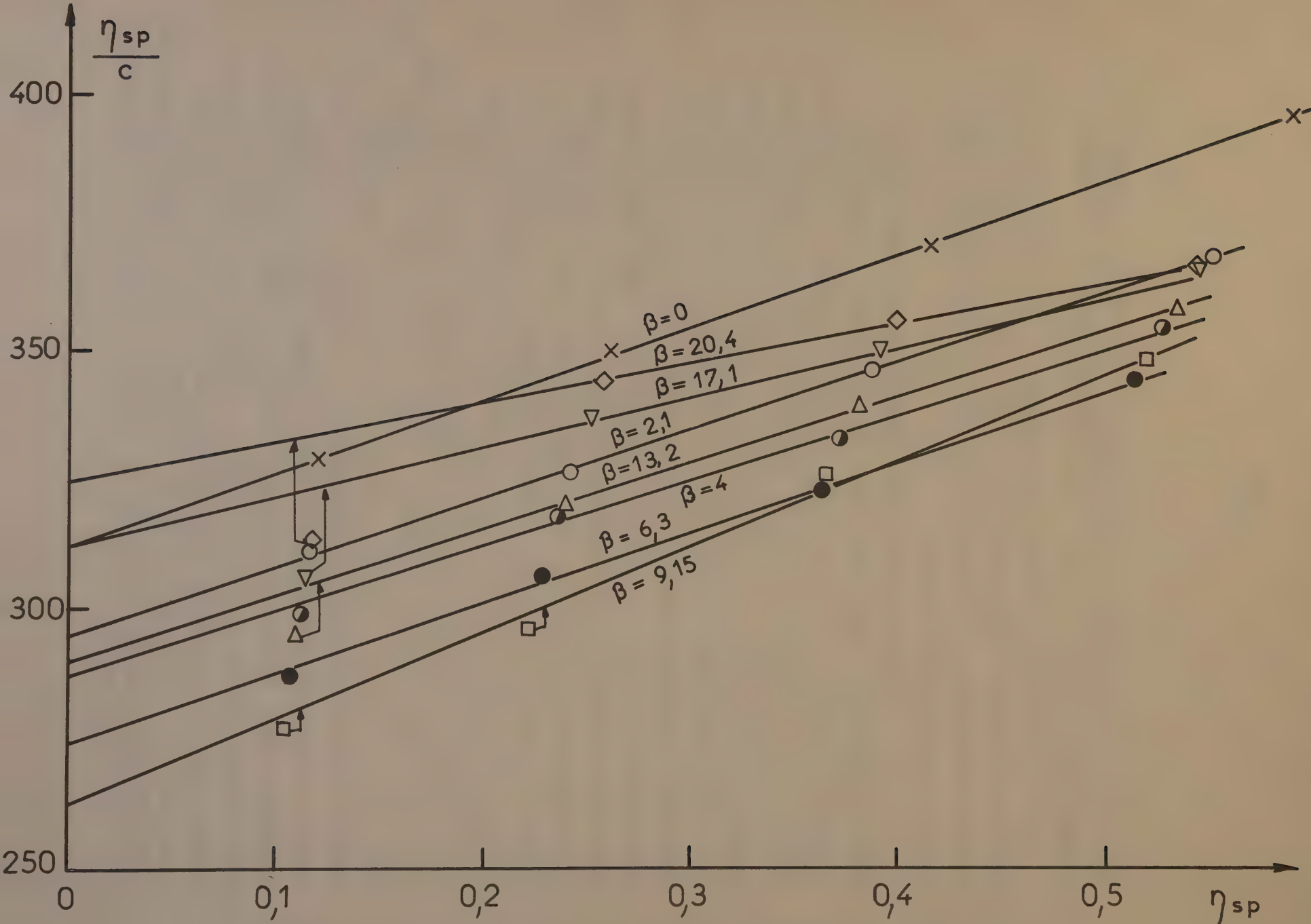


Fig. 25 - Variation de η_{sp}/c avec c pour différentes valeurs du paramètre β ; S2 dans la décaline c-t à 25°C.

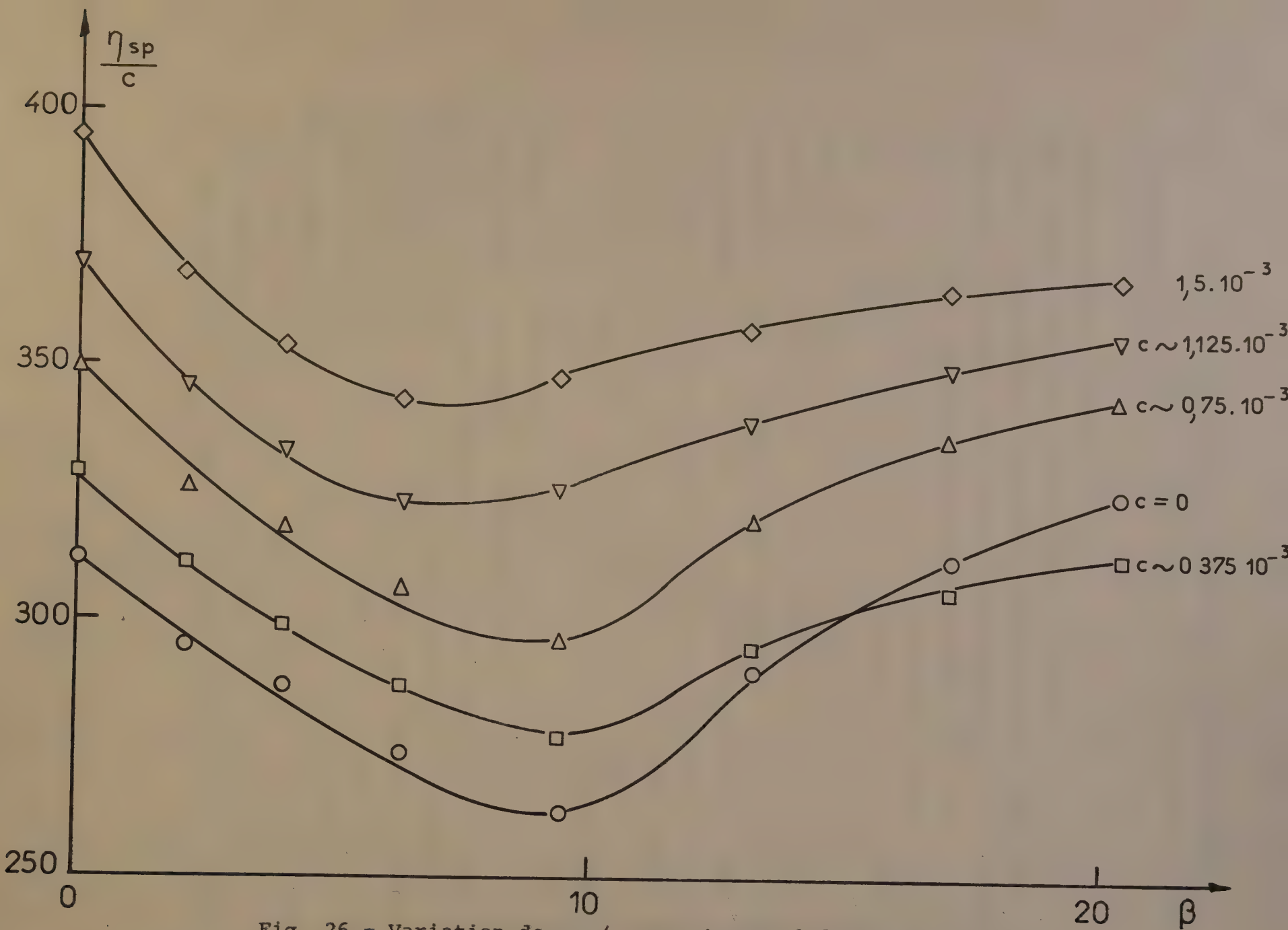


Fig. 26 - Variation de η_{sp}/c avec β pour différentes valeurs de c ; S2 dans la décaline c-t à 25°C.

par BUROW et coll. ([24]) pour le PMM dans un solvant de 10 poises soit comparable à celle du minimum ($\beta_m \neq 80$) soupçonné pour le PS dans le pyralène ($\eta_o \neq 1$ poise) ; en effet, compte tenu des valeurs respectives de $\mathcal{M}/M$ (cf. I, ch. II, 2), les paramètres de viscosité interne pour ces deux couples produit-solvant sont assez voisins : pour le PMM on a $\mathcal{M}/\mathcal{M}_{\eta_o} \neq 0{,}25$ et pour le PS $\mathcal{M}/\mathcal{M}_{\eta_o} \neq 0{,}5$. Le fait que l'effet de remontée ne peut exister qu'aux valeurs assez faibles de la viscosité interne ($|\eta|_o \eta_o$ assez grand) et aux valeurs élevées de β explique également l'absence de remontées dans les domaines de β étudiés pour les produits S3, S4 et M1.

Remarque : Il faut noter que la remontée de $|\eta|$ s'accompagne de quelques incertitudes sur la valeur de $|\eta|$; en effet, dans la représentation $\eta_{sp}/c = f(\eta_{sp})$ le point obtenu à la concentration la plus faible n'est pas aligné avec les trois autres points. Les figures 25 et 26 se rapportent au S2 dans la décaline c-t et illustrent cette observation qui a été faite dans tous les cas où il y a eu augmentation de $|\eta|$. Les points expérimentaux portés sur la figure 26 apparaissent déjà sur la figure 25. Quoique les courbes à $c = 0{,}375.10^{-3}$ g/cm^3 et à $c = 0$ se croisent, ce qui n'est pas toujours le cas, l'exemple choisi rend bien compte de l'allure générale du réseau : on voit que la dilution n'atténue pas la remontée de η_{sp}/c avec β et que l'abscisse du minimum est légèrement déplacée vers les β élevés lorsque la concentration diminue. Le phénomène est donc tout à fait différent de celui observé dans le travail ([64]) où la remontée disparaît lorsque $c \to 0$.

3. Etude des courbes $k = f(\beta)$

Une telle étude a été faite par VAN OENE et CRAGG ([56]) pour mettre en évidence l'existence d'enchevêtrements ;

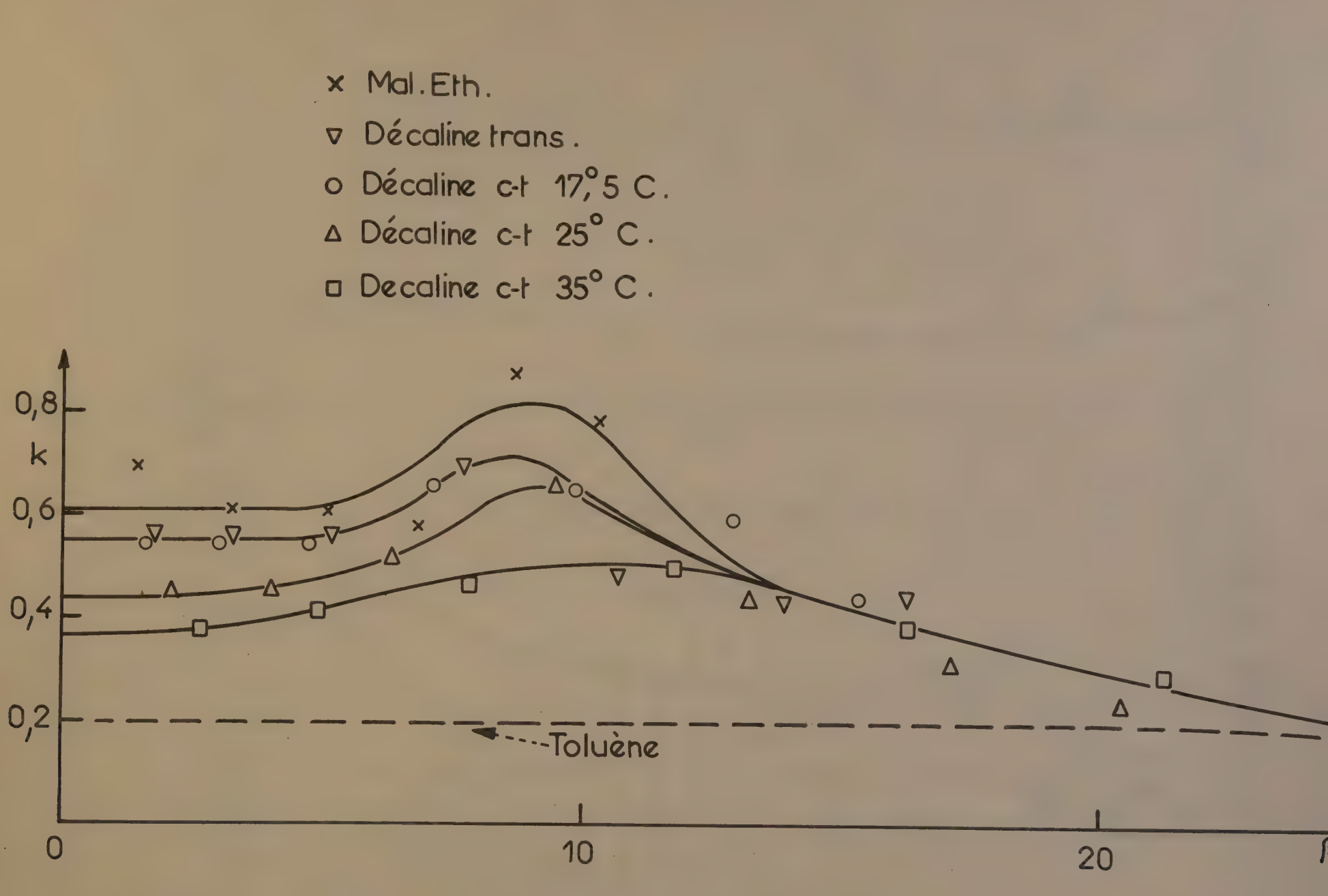


Fig. 27 - Variation de k avec β pour le S2

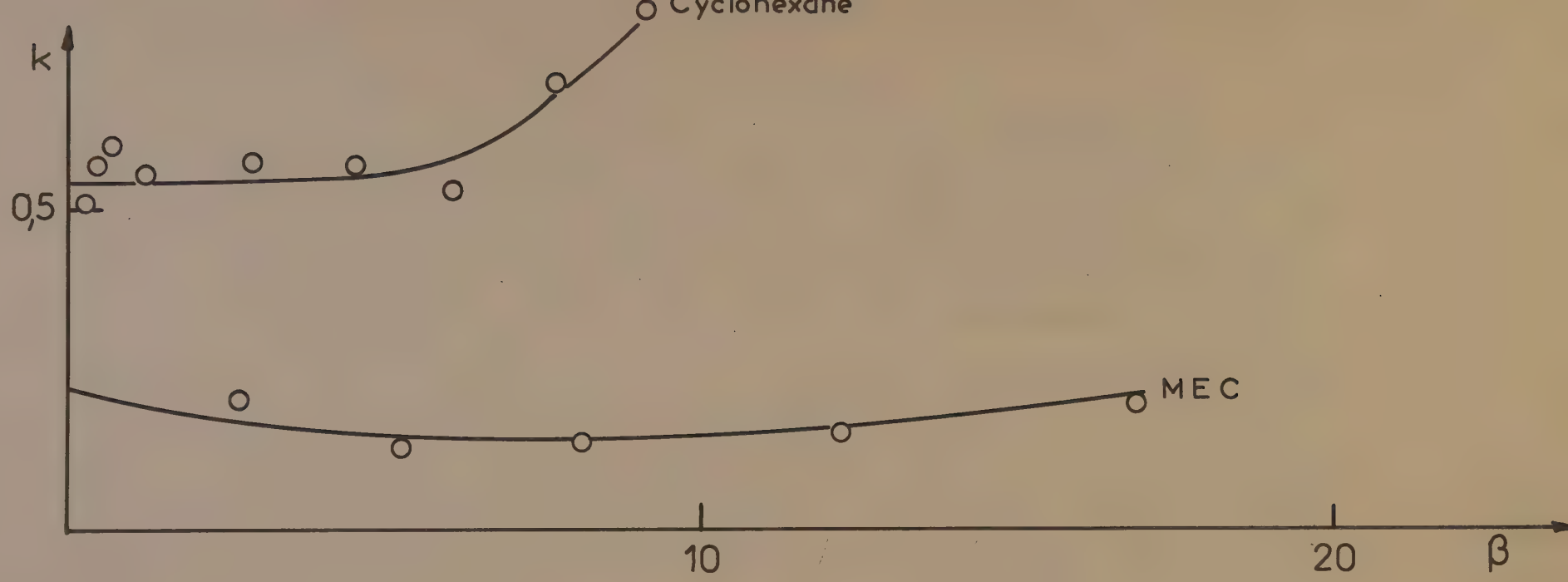
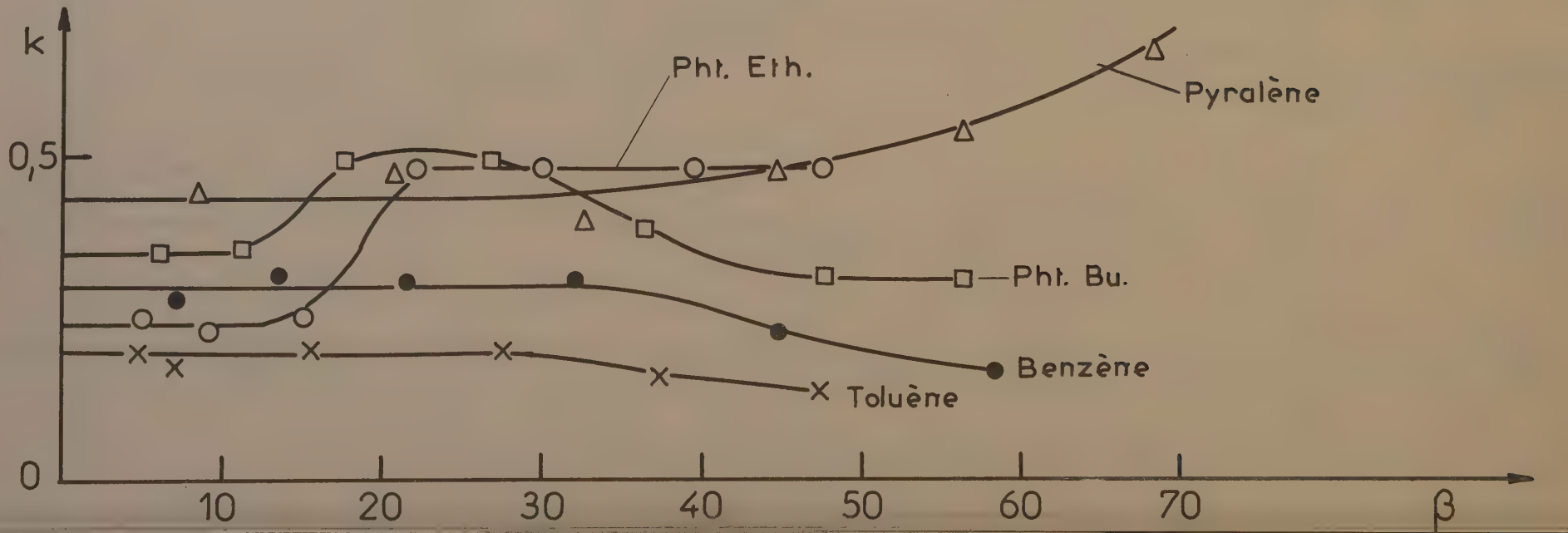


Fig. 28 - Variation de k avec β pour le S2



l'étude que nous ferons ici est entièrement différente et concerne essentiellement la variation de k avec β en fonction de la qualité du solvant et de la remontée de $|\eta|$.

A. Polystyrène S2

La figure 25 représente η_{sp}/c en fonction de η_{sp} pour différentes valeurs de β ; les droites obtenues se croisent, ce qui est caractéristique des solutions présentant l'augmentation de $|\eta|$ avec β ; ces intersections, correspondent à des variations importantes de la pente $k|\eta|$ (éq. 17) ce qui se traduit par l'augmentation rapide de k à partir d'une certaine valeur de β ; k passe par un maximum à une valeur de β correspondant sensiblement à celle du minimum de $|\eta|$; au contraire dans les solvants ne présentant pas l'effet de remontée la pente des courbes $k = f(\beta)$ reste toujours très faible et il n'y a pas d'extrémum. Ces observations sont illustrées par les figures 27 et 28 qui représentent la variation de k en fonction de β pour le S2 dans un certain nombre de solvants.

Le comportement des courbes $k = f(\beta)$ dans le cyclohexane et le pyralène permet de soupçonner, par analogie avec les courbes obtenues dans les solvants où l'effet de remontée est effectivement observé, l'existence d'un minimum (ou d'un palier) de $|\eta|$ à des valeurs de β qui n'ont pas été atteintes expérimentalement, à savoir respectivement $\beta \# 10$ et $\beta \# 80$.

Dans les bons solvants on observe un long palier horizontal, mais il est possible que ce palier soit précédé d'une légère décroissance initiale ; en effet, l'ordonnée du point obtenu à G = 0 est presque toujours un peu plus élevée que celle du reste de la courbe.

B. Polyméthacrylate de méthyle

La figure 29 représente les courbes $k = f(\beta)$ pour le polyméthacrylate de méthyle ; les courbes dans le tétrabro-

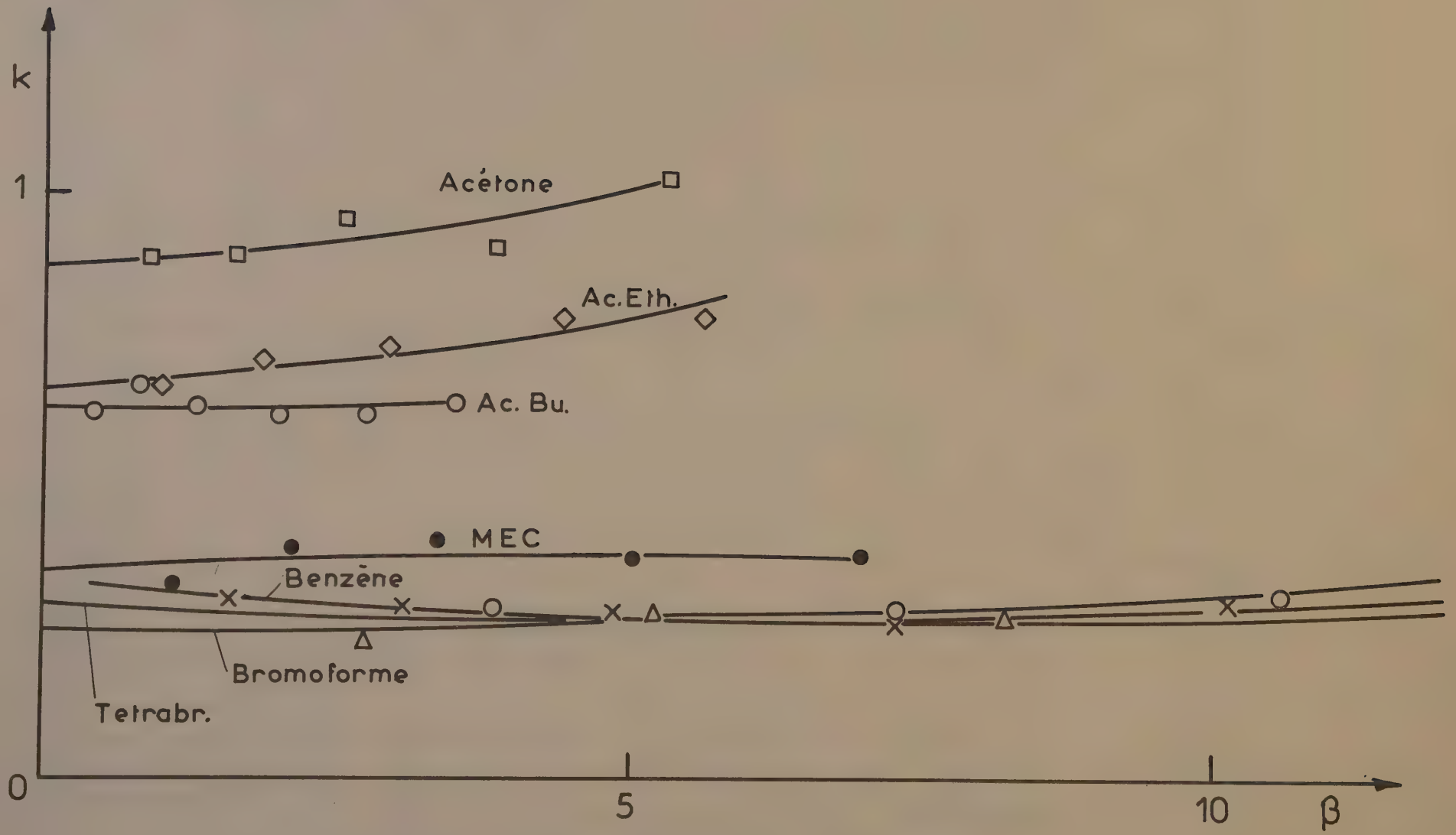


Fig. 29 - Variation de k avec β pour le Ml

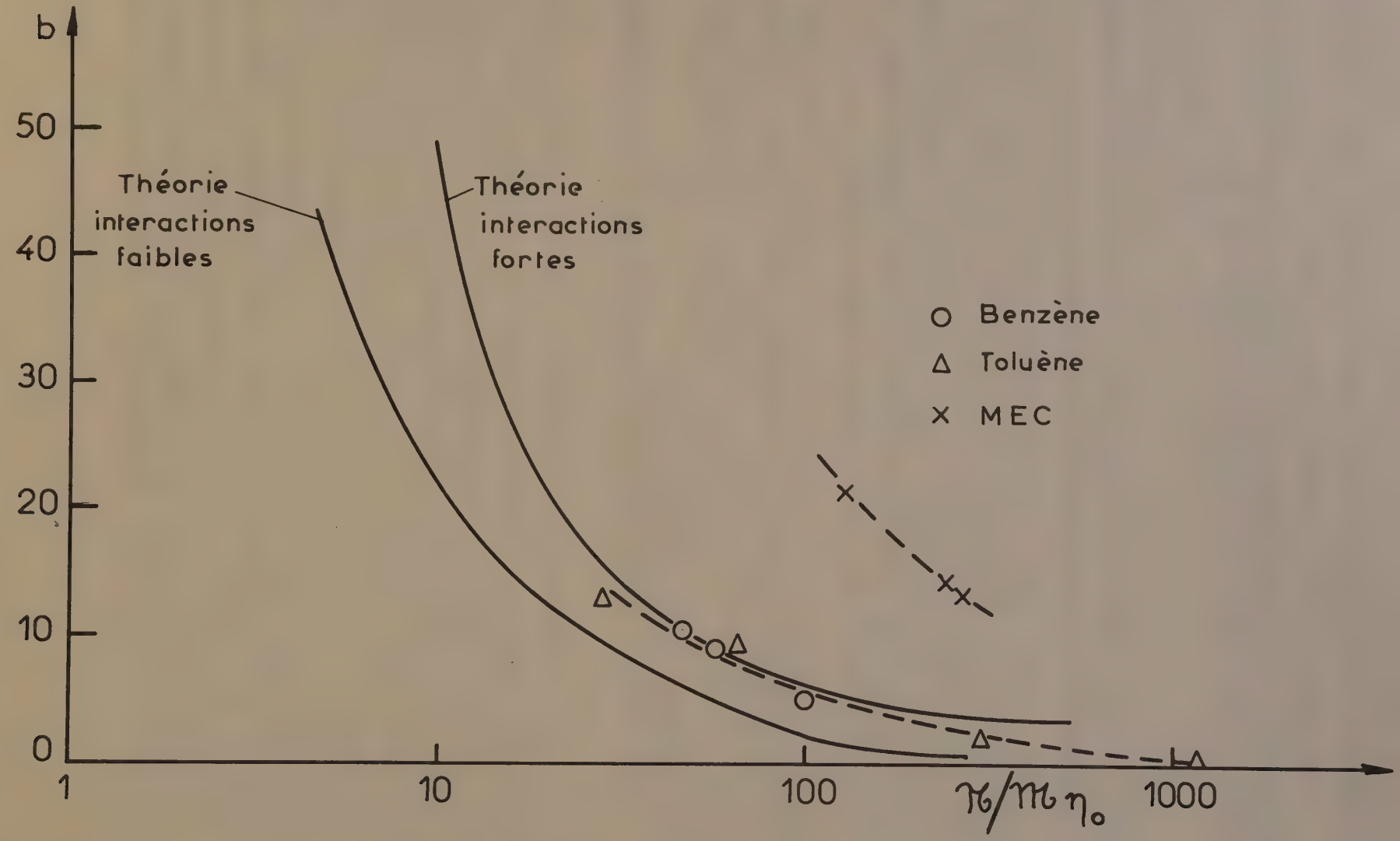


Fig. 30 - Variation du coefficient b avec le paramètre $\eta/M\eta_0$

moéthane, le bromoforme et le benzène (solvants de la région qualifiée précédemment de "souple", cf. ch. VI, 1B) sont des horizontales voisines de k = 0,3 jusqu'à $\beta \neq 12$; au delà k croît pour atteindre assez rapidement une valeur de l'ordre de 0,4. Les courbes de la région dite rigide sont plus dispersées et correspondent à des valeurs de k > 0,6 sauf en ce qui concerne la méthyléthylcétone pour laquelle $k \neq 0,4$. Il est presque certain (cf. ch. VII, 2) que la différence de comportement observée dans ce cas puisse être attribuée à la transition souple → rigide ; notons cependant que la différence des valeurs de α_ℓ peut conduire à un effet analogue ([64]) ; ce dernier est toutefois quantitativement beaucoup moins important.

4. Variation de a et de b avec les différents paramètres

Comme on le verra en annexe, les courbes théoriques de CERF se prêtent bien à une transformation selon la représentation définie par la loi (19) ; en particulier, pour $\mathcal{M} / \mathcal{M}\eta_o > 10$, cette représentation est déjà valable pour $\beta \leq 1$.

Notons immédiatement que les valeurs a_t de a ainsi déduites des courbes théoriques n'ont probablement pas grande signification en raison des limitations de la théorie aux valeurs élevées de β ; on n'utilisera par conséquent que les valeurs expérimentales de a et on en déduira les valeurs de $|\eta|_\infty / |\eta|_o$ (éq. 20).

Par contre les valeurs b_t de b déduites des courbes théoriques peuvent être facilement comparées à l'expérience.

A. Variation en fonction du paramètre de viscosité interne du coefficient b_t et comparaison avec l'expérience.

La figure 30 représente b_t en fonction de $\mathcal{M} / \mathcal{M}\eta_o$ pour les deux types d'interactions hydrodynamiques

étudiés par CERF. Si maintenant on tient compte de la valeur de $\mathfrak{N}/M \neq 1{,}10.10^{-8}$ cgs déterminée pour le PS à partir des mesures de viscosité non-newtonienne au ch. VI, 1A, on peut porter sur ce même graphique les valeurs expérimentales de b obtenues pour des polystyrènes de différentes masses dans le toluène et la méthyléthylcétone (présent travail), et dans le benzène (selon COPIC ([35])). On voit que les points expérimentaux sont voisins des courbes théoriques, sauf dans le cas de la méthyléthylcétone (assez mauvais solvant) ; la courbe concernant ce dernier solvant se placerait à proximité des courbes théoriques si la valeur de $\mathfrak{N}$ était six fois plus petite.

B. Variation du coefficient b avec le produit $|\eta|_o \eta_o$ pour le polystyrène S2

La figure 31a représente 1/b en fonction de $|\eta|_o \eta_o$ pour ce polystyrène ; les points se placent d'une manière sensiblement analogue à celle de la figure 22 représentant la variation de E avec $|\eta|_o \eta_o$. Le point obtenu dans le benzène ($\alpha_\ell = 3{,}99$) s'en écarte cependant beaucoup ; ceci est probablement dû à ce que la valeur correspondante de b est très faible et par conséquent très sensible aux erreurs. Comme 1/b est pratiquement la mesure (relation 21) de l'effet non-newtonien aux valeurs très faibles de β, on voit que le passage de ces valeurs aux valeurs moyennes de β ($\beta = 7$) n'affecte pas beaucoup la variation de l'effet non-newtonien avec $|\eta|_o \eta_o$ et que le rôle de la viscosité interne et de α_ℓ est toujours aussi évident. La détermination de b permet donc d'étudier, au même titre que E, la variation de l'effet non-newtonien avec $|\eta|_o \eta_o$ et de α_ℓ ; ceci sera particulièrement avantageux si l'on arrive à décupler la précision des mesures aux faibles valeurs de β.

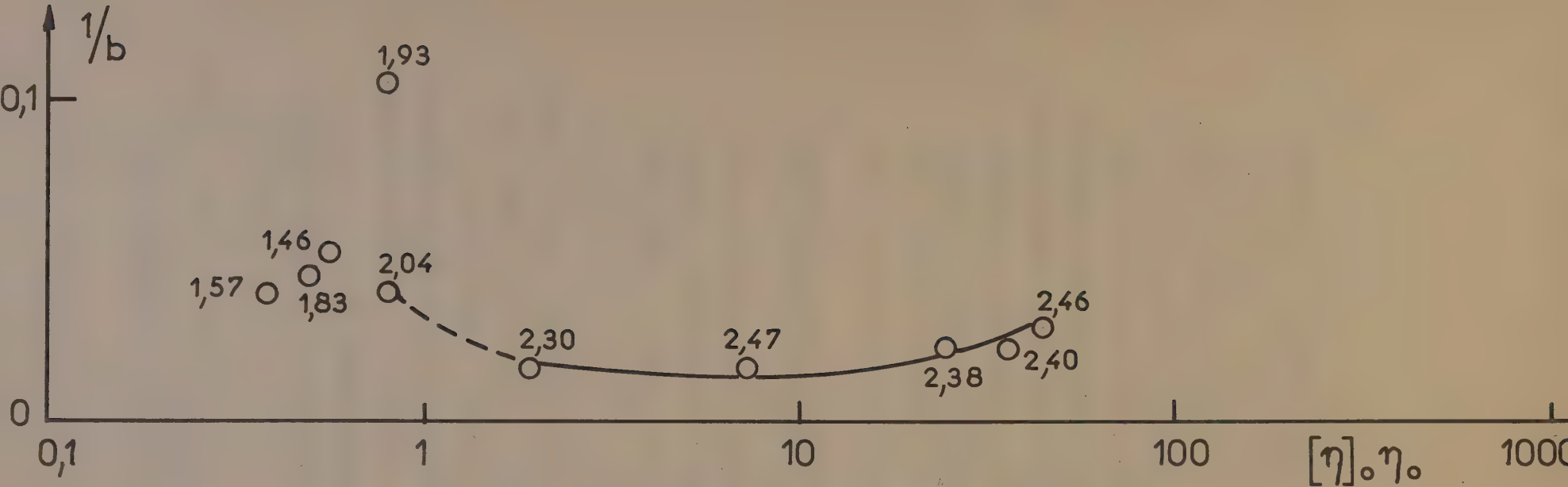


Fig.31b - Variation de 1/b avec $[\eta]_0\eta_0$ pour le M1

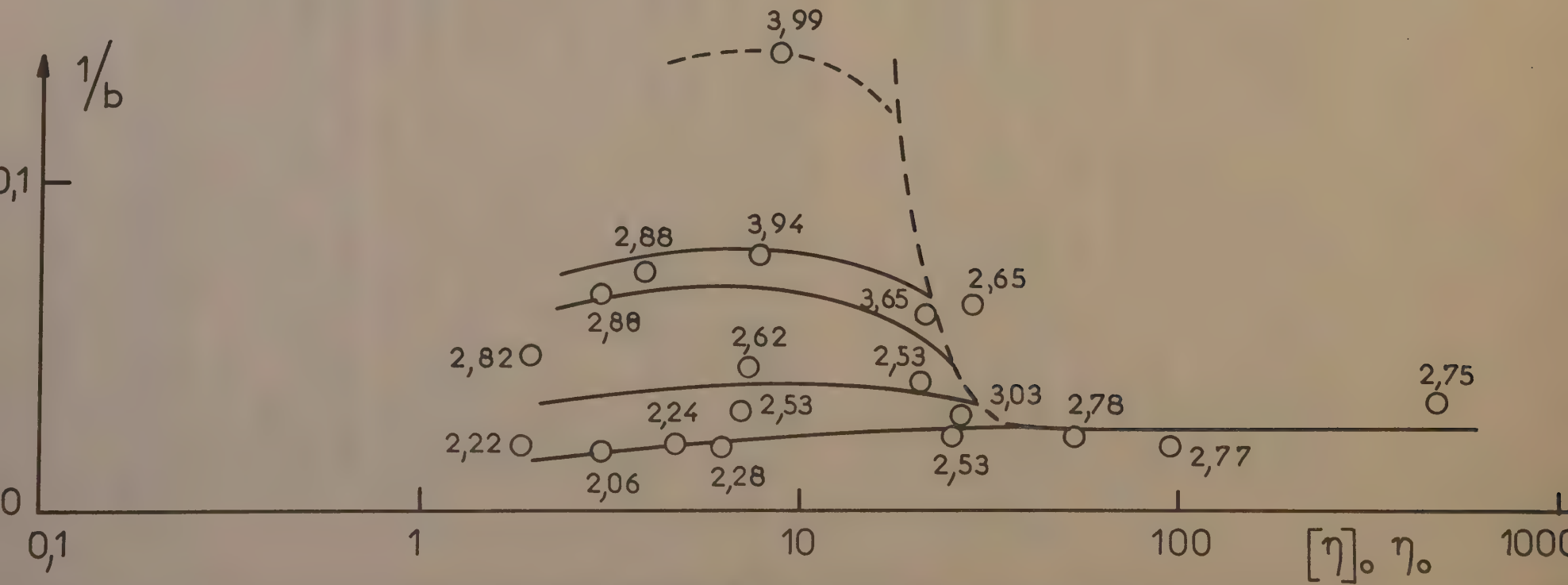


Fig.31a - Variation de 1/b avec $[\eta]_0\eta_0$ pour le S2

Il faut cependant remarquer que la figure 31a est en désaccord avec le comportement de b tel qu'il résulte de la figure 30 ; en effet la courbe représentant 1/b en fonction de $\mathcal{M}\,\eta_o/\mathcal{M}$, donc de $|\eta|_o\eta_o$ devrait ressembler beaucoup à celles de la figure 30 et la présence d'un maximum est absolument exclue. Il faut en conclure que la théorie rend correctement compte de la variation de b avec la viscosité interne lorsque la variation de cette dernière est obtenue par le changement de la masse du polymère et non par la seule modification du produit $|\eta|_o\eta_o$ à M = constante.

C. Variation du coefficient b avec le produit $|\eta|_o\eta_o$ pour le polyméthacrylate de méthyle M1

La figure 31b représente la variation de 1/b avec $|\eta|_o\eta_o$ pour le M1 ; les observations faites au paragraphe précédent sont également valables dans ce cas.

D. Variation du coefficient a avec la viscosité interne

Comme la valeur de a résulte des mesures aux β élevés, qui ne peuvent être réalisées qu'avec de grandes masses, on sait peu de choses sur la variation expérimentale de ce coefficient avec M ; toutefois, sur un domaine de masses de l'ordre d'une décade, il a été noté (cf. annexe, ch. III et IV) que a restait sensiblement constant pour des nitrocelluloses et des polystyrènes ; il en est de même en ce qui concerne les polystyrènes étudiés ici même dans le toluène et dans la méthyléthylcétone.

La figure 32 où l'on a porté a en fonction de $|\eta|_o\eta_o$ pour le polystyrène S2 et le polyméthacrylate de méthyle montre également que a est peu sensible aux variations de

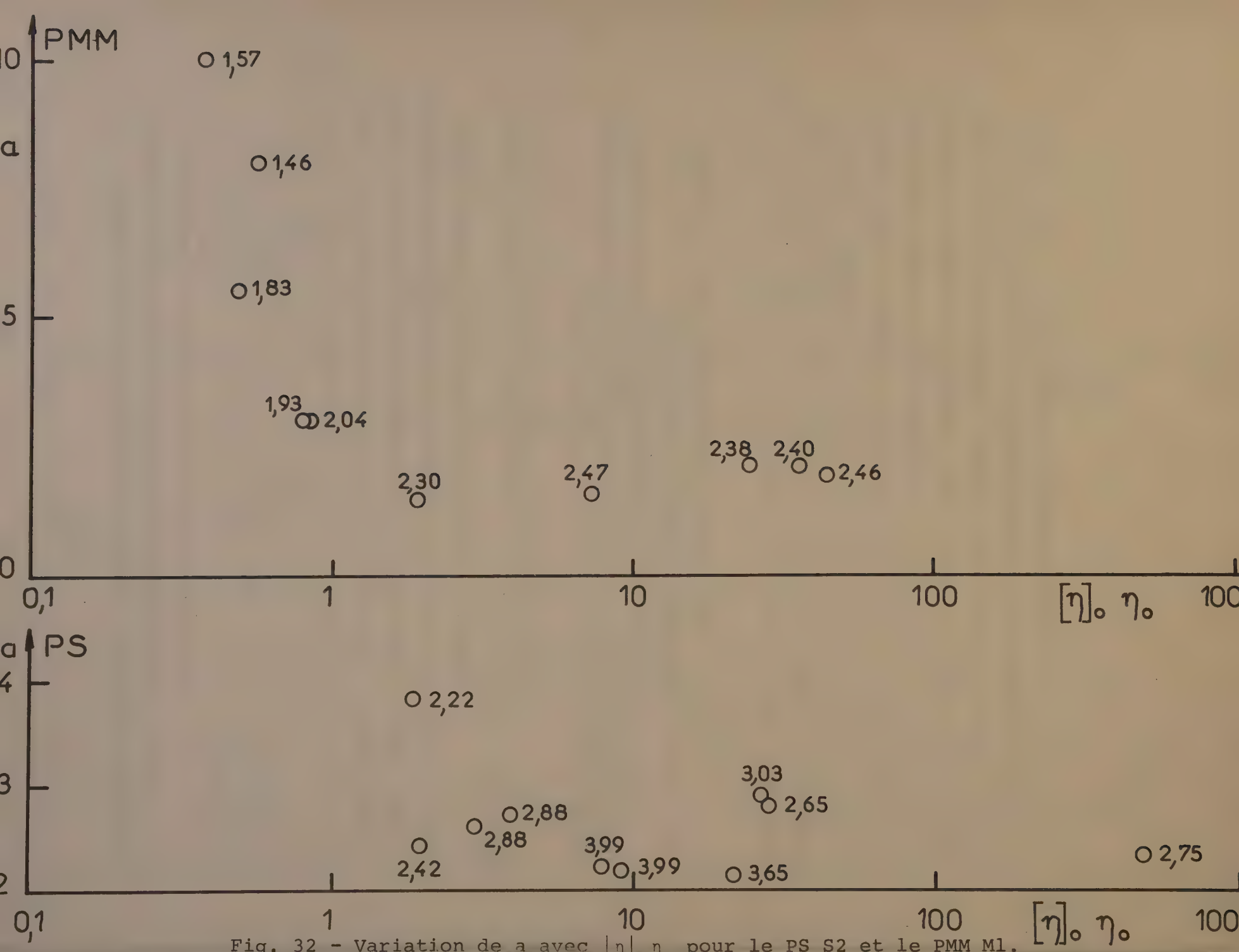


Fig. 32 - Variation de a avec $[\eta]_0 \eta_0$ pour le PS S2 et le PMM M1.

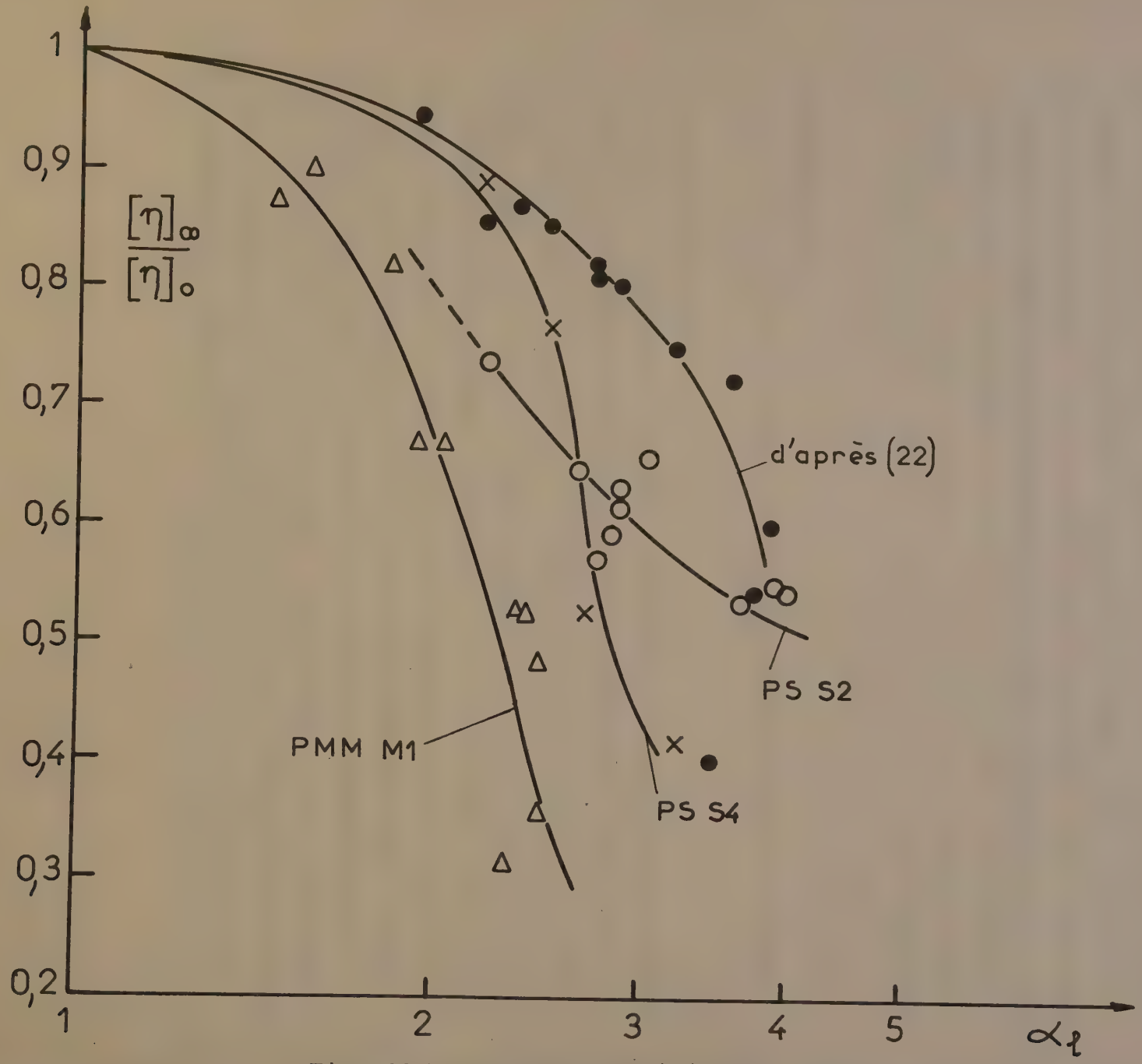


Fig. 33 - Variation de $|\eta| / |\eta|$ avec α_ℓ.

la viscosité interne ; il semble par contre exister une corrélation entre a et le facteur d'expansion α_ℓ . Cependant, le fait que a ne soit pas constant permet de penser que la méthode de VAN OENE ([30]) pour déterminer une quantité liée à la viscosité interne n'est pas correcte ; cette méthode suppose en effet que le comportement à l'infini des courbes $|\eta|_r = f(\beta)$ soit indépendant de M / M_{η_o}. Les mesures de VAN OENE sont limitées à des gradients tels que $|\eta|_r > 0,8$; sur ce domaine, compte tenu des erreurs expérimentales, il est souvent difficile de déterminer un comportement asymptotique ; c'est probablement en raison de telles erreurs que cet auteur a constaté la possibilité de superposer (moyennant une translation parallèle à l'axe des (log β)) les courbes obtenues pour des solvants et des produits différents.

E. Variation du coefficient a avec le facteur d'expansion α_ℓ

La relation entre a et α_ℓ est plus apparente si l'on représente comme le font PASSAGLIA et coll. ([32]) $|\eta|_\infty / |\eta|_o$ en fonction de α_ℓ. $|\eta|_\infty / |\eta|_o$ est, dans notre cas, calculé à partir de la relation (20) (figure 33). Les courbes obtenues pour les polystyrènes S2 et S4 et pour le polyméthacrylate de méthyle M1 ressemblent à celle de PASSAGLIA et coll., mais contrairement à ces auteurs nous n'obtenons pas une courbe unique pour les différents produits, et il ne semble pas que la polydispersité puisse expliquer ce fait, puisque les points relatifs au polystyrène S4 presque monodisperse, se placent sur une courbe intermédiaire.

5. Remarque sur l'influence de la polydispersité

L'aspect des courbes expérimentales $|\eta|/|\eta|_o = f(\beta)$ ne permet pas de préjuger de l'influence de la polydispersité,

et les expressions théoriques fournissant la viscosité intrinsèque en fonction de β sont trop compliquées pour se préter à un calcul de polydispersité.

Nous allons montrer qu'un tel calcul peut être conduit aisément au moyen de la loi empirique 19. On peut en tirer l'expression de $|\eta|$:

$$|\eta| = |\eta|_o - |\eta|_o \frac{G}{aG + b'} \quad \text{avec} \quad b' = \frac{bRT}{M|\eta|_o \eta_o}$$

où b est le coefficient défini par l'équation 21. Si f(M) est la fonction de distribution en poids des masses M, fonction que l'on supposera normée ($\int_{-\infty}^{\infty} f(M)dM = 1$), on a

$$|\bar{\eta}| = \int_{-\infty}^{\infty} |\eta| \, f(M)dM = |\bar{\eta}|_o - \int_{-\infty}^{\infty} \frac{|\eta|_o G}{aG + b'} f(M)dM$$

d'où
$$1 - \frac{|\bar{\eta}|}{|\bar{\eta}|_o} = \bar{E} = \frac{1}{|\bar{\eta}|_o} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{|\eta|_o \, G}{aG + b'} f(M)dM \qquad (22)$$

L'effet non-newtonien moyen $\bar{E}$ peut se mettre sous la forme

$$\bar{E} = \frac{G}{\bar{a}G + \bar{b}'} \qquad (23)$$

En égalant (22) et (23) et en faisant G = O, il vient

$$\frac{1}{\bar{b}'} = \frac{1}{|\bar{\eta}|_o} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{b'} |\eta|_o \, f(M)dM$$

de même en faisant G = ∞

$$\frac{1}{\bar{a}} = \frac{1}{|\bar{\eta}|_0} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{a} f(M) dM$$

Ces expressions sont généralement plus simples à calculer que (22) et devraient permettre d'obtenir $\bar{E}$; malheureusement la fonction a = a(M) (cf. ch. VI, 4D) ne pourra être connue que par la levée des limitations de la théorie aux G élevés, ou par des mesures faites sur des petites masses à des gradients élevés ($G > 5.10^5\ s^{-1}$).

6. Conclusion de l'étude par viscosité non-newtonienne

Les résultats obtenus par des mesures de viscosité non-newtonienne dans de nombreux solvants sur des polystyrènes et un polyméthacrylate de méthyle permettent de dégager entre autres les conclusions suivantes :

Aux valeurs faibles et moyennes du paramètre $\beta = M\ |\eta|_0 \eta_0\ G / RT$ ($\beta < 10$) l'effet non-newtonien dépend de la viscosité interne. Les résultats peuvent être représentés d'une part en joignant les points ayant des valeurs de α_ℓ identiques, et d'autre part en réunissant par une courbe unique tous les points expérimentaux, sauf ceux donnant lieu à l'effet de remontée de $|\eta|$. Le premier de ces tracés conduit à un réseau de courbes dépendant du paramètre α_ℓ, et dans ce cas la théorie de CERF ne rend compte correctement des valeurs de l'effet non-newtonien que dans les bons solvants. La seconde méthode conduit à une courbe semblable à la courbe théorique, mais il faudra trouver une explication entièrement satisfaisante au fait que les points donnant lieu à l'effet de remontée de $|\eta|$ doivent être écartés de ce tracé.

Dans les deux représentations possibles, l'étude de l'effet non-newtonien en fonction du produit $|\eta|_o \eta_o$ permet, par comparaison avec la théorie, d'obtenir une valeur de la viscosité interne en bon accord avec celle obtenue par biréfringence d'écoulement. En outre, dans le cas du polyméthacrylate de méthyle cette étude a permis de mettre en évidence la transition entre le comportement de macromolécule rigide orientable et celui de macromolécule souple et déformable. Cependant les courbes expérimentales $|\eta|_o/|\eta|_o = f(\beta)$ ne sont pas encore comparables directement aux courbes théoriques, et la théorie de CERF ne rend pas compte du fait qu'un effet non-newtonien subsiste aux faibles viscosités internes. Ce dernier est probablement dû à la variation des interactions hydrodynamiques particulièrement manifeste aux valeurs élevées de β et dont la théorie avec viscosité interne ne tient pas compte.

En effet aux valeurs élevées de β pour le polystyrène de masse la plus élevée ($M = 10^7$) la viscosité intrinsèque passe souvent par un minimum, où atteint assez brusquement un palier. Le traitement théorique de PETERLIN rend compte qualitativement de l'expérience, mais cette théorie est insuffisante pour expliquer que les faits expérimentaux dépendent également de l'expansion de la chaîne à $G = 0$ et de la viscosité interne. En outre la remontée de $|\eta|$ affecte l'extrapolation à concentration nulle (constante de HUGGINS).

La représentation linéaire empirique que nous proposons s'est révélée utile dans la discussion des résultats, en particulier dans l'étude du comportement de $|\eta|_\infty$; elle a également permis de montrer que la variation de viscosité interne par modification de la masse n'était pas équivalente à celle obtenue par le changement de $|\eta|_o \eta_o$ pour une même masse.

Il serait intéressant de confirmer certaines hypothèses faites dans ce chapitre par une étude de la VNN et de la BE en mélange de solvants de qualité variable, mais dont le produit $|\eta|_o \eta_o$ reste constant. Un grand nombre de mesures aux viscosités internes très faibles et très élevées (donc en dehors du domaine où l'effet non-newtonien est essentiellement dû à la viscosité interne) paraît également nécessaire. Enfin, une étude de BE pour un couple soluté-solvant donnant lieu à l'effet de remontée de $|\eta|$ pourrait compléter utilement nos connaissances sur le mécanisme réel de cette remontée.

CHAPITRE VII

COMPARAISON PAR VNN ENTRE MACROMOLECULES SOUPLES ET PARTICULES RIGIDES

1. Comparaison entre les différents types de polymères

Au terme de cette étude consacrée essentiellement aux macromolécules en chaînes souples, il paraît utile de comparer leur comportement à celui des autres polymères. Déjà LOHMANDER ([66]) avait essayé de comparer polystyrène et nitrocelluloses (NC) dans différents solvants. Sur la figure 34 on a porté la variation de $|\eta|_r$ en fonction de β pour des produits aussi divers que l'acide desoxyribonucléique (ADN), le virus de la mosaïque du tabac (VMT), le PBLG, les nitrocelluloses (NC), le PS et le PMM ; la référence du travail original est indiqué entre parenthèses ; en l'absence de cette référence il s'agit de nos propres résultats. Si la configuration de l'ADN dans un écoulement n'est pas encore parfaitement élucidée il semble à peu près certain que le VMT et le

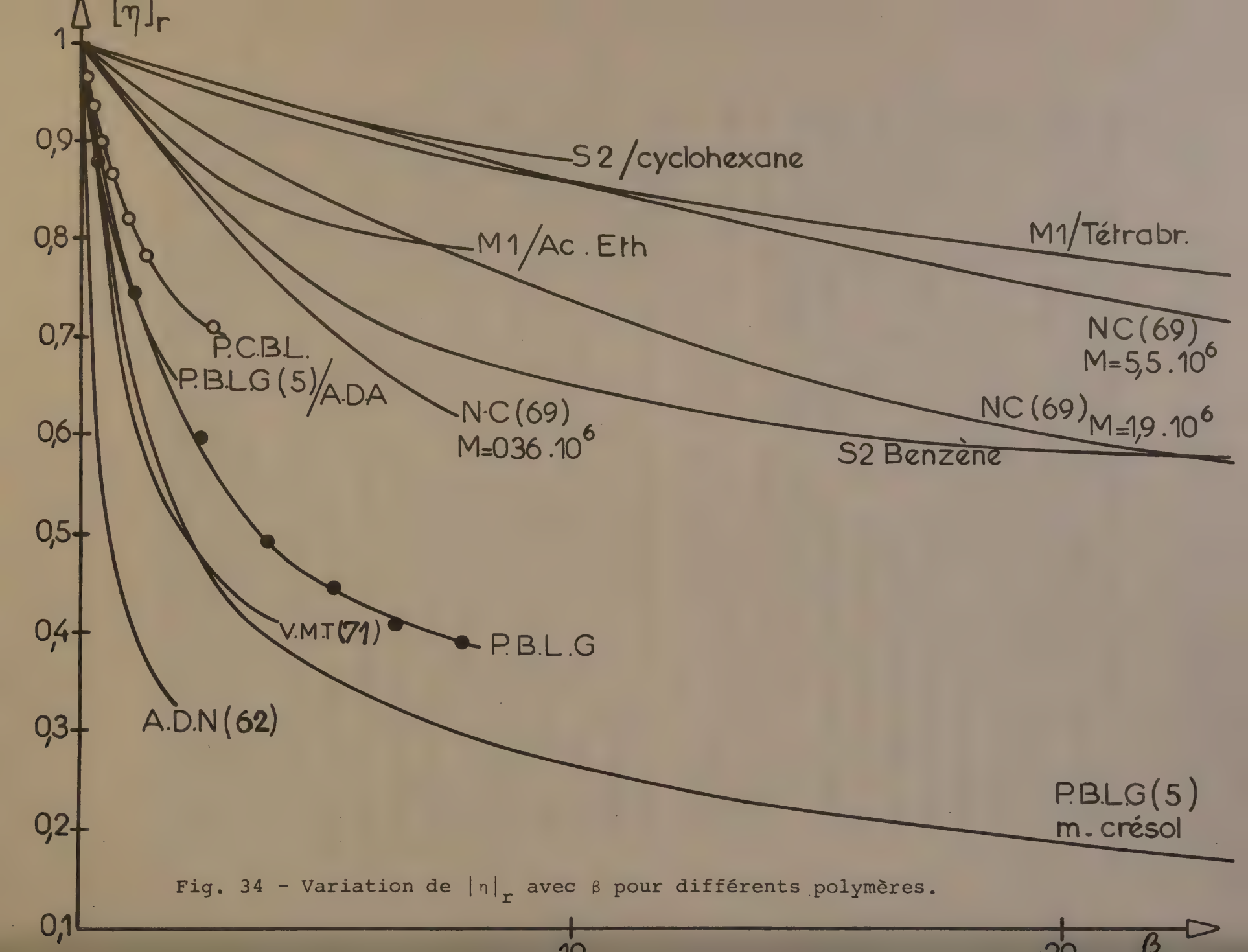


Fig. 34 - Variation de $|\eta|_r$ avec β pour différents polymères.

PBLG (dans le m-crésol) ont un comportement de bâtonnets ; quant aux NC il est le plus souvent admis qu'elles se comportent comme des chaînes rigides, assez voisines d'un zigzag.

La figure 34 fait apparaître deux faits :

- Les pentes à l'origine des courbes $|\eta|_r = f(\beta)$ ne paraissent pas caractéristiques de la rigidité du polymère puisqu'elles sont très voisines l'une de l'autre dans le cas des NC, du S2 et du M1 ; il s'agit là toutefois de molécules en chaînes et il subsiste une différence nette entre leurs pentes à l'origine et celle des produits en forme de bâtonnets ; le cas de l'ADN semble tout à fait particulier et résulte peut-être d'un comportement du type polyélectrolyte. Il est par conséquent possible que la pente à l'origine, dont on a vu par ailleurs (II, ch. VI, 4A) la sensibilité au paramètre de viscosité interne, soit également liée à la configuration du polymère.

- La valeur asymptotique [x] $|\eta|_{r,\infty}$ pour les macromolécules en chaînes souples est très supériure à celle des autres produits, et en particulier à celle des NC ; ces dernières, rigides et donc orientables, ont à $\beta = \infty$ un comportement analogue à celui d'ellipsoïdes de révolution d'allongement $p > 20$ (cf. annexe ch. II, 1 et ch. III). On constate en outre qu'à α_ℓ égal, l'effet non-newtonien à β élevé pour le PMM M1 est le même dans des solvants dont les produits $|\eta|_o \eta_o$ sont situés de part et d'autre de la valeur $|\eta|_o \eta_o = 9$ pour laquelle on observe à bas gradient, en BE, la transition entre le comportement de déformation et celui d'orientation ; ceci permet de penser que cette transition ne modifie pas la configuration moyenne de la molécule. On peut donc supposer que l'effet non-newtonien à $\beta = \infty$ résulte, dans le cas

---

[x] Cette constatation est particulièrement manifeste lorsqu'on emploie la représentation définie par la loi 19.

de macromolécules en chaînes du type PMM ou PS, à la fois de l'effet d'orientation et de celui de déformation. Si nous supposons, ce qui est certainement très exagéré, que la totalité de l'effet aux β élevés est dû uniquement à l'orientation, on peut alors comparer ce comportement asymptotique à celui des ellipsoïdes de révolution. La méthode décrite en annexe (ch. II, 1) permet de déterminer les valeurs de p, qui sont comprises entre 3 et 8, selon le polymère et la valeur de α_ℓ (au sujet de la sensibilité de $|\eta|_{r,\infty}$ à α_ℓ, cf. II, ch. VI, 4E) ; ces valeurs de p sont faibles (les valeurs extrêmes p = 8 n'ont été observées que 2 fois et généralement $3 < p < 5$) ce à quoi on pouvait s'attendre, puisque les macromolécules souples obéissent à une statistique voisine de celle de GAUSS d'où une configuration moyenne assez faiblement elliptique se rapprochant de la sphère lorsque la qualité du solvant diminue.

Il résulte de ces observations que la valeur de $|\eta|_{r,\infty}$ peut fournir des renseignements sommaires sur la configuration du polymère.

2. Application à deux polypeptides de grandes masses

En fonction des observations précédentes, il était intéressant d'étudier le comportement d'un PBLG de masse M = 915 000 qui sera appelé G1 ; on peut en effet penser que si le PBLG étudié par YANG ([5]) (M = 208 000) constituait un bon exemple de molécule rigide, il ne pouvait en être de même pour le G1 en raison de sa trop grande longueur. Le solvant choisi a été le dichloréthane ($\eta_o = 0{,}845.10^{-2}$ p à 20°C) dans lequel la structure du PBLG est rigide ([67]).

Simultanément nous avons étudié un polycarbobenzoxylysine (PCBL) dans la diméthylformamide (DMF ; $\eta_o = 0{,}82.10^{-2}$ p à 25°C) ; dans ces conditions le PCBL constitue

un bon exemple de polypeptide en configuration de pelote statistique. La masse de ce PCBL était de 650 000 et sa viscosité intrinsèque (dans la DMF à 25°C) de 480 $cm^3\ g^{-1}$. Les points expérimentaux ont également été portés sur la figure 34.

A. Comportement non-newtonien

En ce qui concerne le PBLG, on constate d'une part que la pente initiale est plus faible que celle du PBLG de YANG, ce qui peut éventuellement être attribué à la différence des valeurs de $|\eta|_o$ (2160 au lieu de 290) (cf. II, ch. VI 4A et annexe ch. IV), d'autre part qu'il existe une différence de comportement asymptotique (a = 1,25 au lieu de 1,07). Cette dernière différence n'est pas compatible avec celle que l'on obtiendrait si le Gl était un bâtonnet rigide ; en effet dans une telle structure, a est d'autant plus petit que p, donc que M, est plus élevé (cf. annexe ch. II, 1) ; on peut par conséquent supposer la configuration de Gl différente de celle du PBLG de YANG. On voit cependant que l'effet non-newtonien du Gl est très éloigné de celui du PCBL, ce qui permet de penser que le Gl, tout en n'ayant pas la forme de bâtonnet rigide, est encore très éloigné d'une structure en pelote ; il s'agit peut-être d'un bâtonnet très incurvé, ou d'un assemblage rigide de plusieurs segments ; on expliquerait ainsi la valeur particulièrement élevée de $|\eta|_o$ donc du volume hydrodynamique. Ces conclusions sont à rapprocher de celles du travail ([68]) où le même produit a été étudié par d'autres techniques.

Notons encore que, même pour le PBLG Gl la méthode décrite en annexe (ch. II, 1B) fournit une valeur de $D \# 400\ s^{-1}$ en assez bon accord avec celle trouvée par effet Kerr ($D = 630\ s^{-1}$).

En ce qui concerne le PCBL, on remarque surtout que son comportement asymptotique est caractérisé par a # 2, valeur voisine de celles observées pour le PS, le PMM et le PBLG dans l'acide dichloracétique (ADA) (structure en pelote) ; ceci confirme bien la configuration en pelote statistique du PCBL.

Remarque sur les courbes $k = f(\beta)$

Sur la figure 35 on a porté pour le PBLG et le PCBL précédents les valeurs de la constante de HUGGINS k (loi 16) en fonction de β ; la différence considérable entre les deux courbes ne peut être due qu'à une différence de configuration ou de rigidité. Dans le cas de la transition entre le comportement de macromolécule déformable et celui de macromolécule orientable que nous avons observé pour le PMM M1 (cf. ch. VI, 1 et 3) on observe des différences assez analogues (figure 29). On disposerait donc là d'une méthode particulièrement sensible à la rigidité, ou du moins à la différence entre grandes et petites viscosités internes.

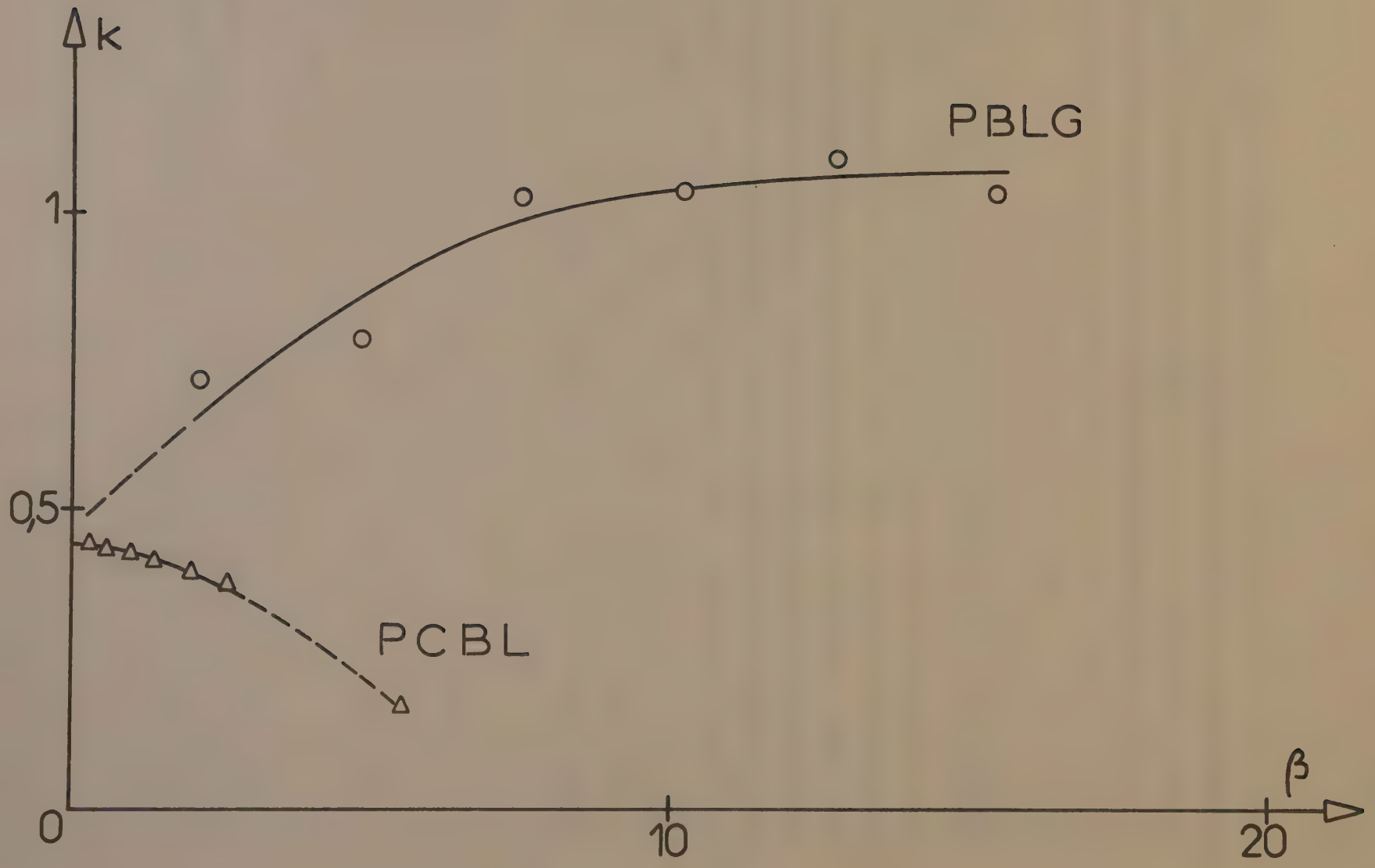


Fig. 35 - Variation de k avec β pour le PBLG G1 et le PCBL.

CONCLUSION GENERALE

Dans l'étude qui vient d'être faite nous avons tout d'abord confirmé les résultats antérieurs en biréfringence d'écoulement où le rôle de la viscosité interne aux faibles gradients avait déjà été mis en évidence ; l'étude d'un PS en fonction de la viscosité du solvant (méthode de CERF) a permis de montrer en outre l'existence d'un effet d'orientation dans le solvant le moins visqueux ; dans les autres solvants l'effet était dû à la déformation qui a déjà donné lieu à des observations antérieures.

La partie principale de ce travail, constituée par des mesures de viscosité non-newtonienne effectuées également dans des solvants de différentes viscosités a permis de mettre en évidence aux gradients moyens, l'effet de la viscosité interne prévu par CERF. Ce facteur n'est toutefois pas le seul à intervenir dans le comportement non-newtonien, car conformément à une théorie de PETERLIN nous avons observé dans un certain nombre de cas une remontée de $|\eta|$ aux valeurs élevées de β. Cette remontée doit être attribuée principalement à la variation des interactions hydrodynamiques avec l'allongement de la chaîne. Enfin, l'expansion de la chaîne à $G = 0$, dont nous avons montré l'influence certaine aux valeurs élevées de β, semble intervenir également aux valeurs plus faibles de cette variable.

Ayant ainsi dégagé différentes causes conduisant à un effet non-newtonien dans les solutions diluées de macromolécules en chaînes souples, il est possible de confirmer qu'aucune théorie de l'hydrodynamique de ces solutions ne saurait décrire de manière satisfaisante les faits expérimentaux

sans tenir compte de la viscosité interne. A l'heure actuelle, la théorie de CERF est la seule qui tienne compte d'une manière détaillée de ce paramètre. Toutefois, comme elle néglige les autres causes que nous venons de mentionner, elle ne peut être considérée que comme une première approximation.

Par ailleurs l'utilisation d'une représentation linéaire nous a permis d'étudier facilement le comportement de $|\eta|$ au voisinage de $\beta = 0$ et de $\beta = \infty$. Alors que la variation initiale de $|\eta|$ avec β est surtout sensible à la valeur de $|\eta|_o$ et à la viscosité interne, le comportement asymptotique paraît essentiellement dépendre de la configuration de la macromolécule.

Enfin nous avons attiré l'attention sur l'intérêt que pouvait présenter l'étude de la variation de la constante de HUGGINS avec β, aussi bien dans le cas de la remontée de $|\eta|$ que comme éventuel critère de rigidité.

A N N E X E

REPRESENTATION ASYMPTOTIQUE LINEAIRE

La discussion et la comparaison des résultats de VNN représentés sous forme de courbes $|\eta|_r = f(\beta)$ n'est pas simple, car ces courbes dépendent théoriquement d'un grand nombre de paramètres ; en effet $|\eta|_r$ peut s'exprimer sous forme d'un développement en puissances paires de β, et CERF ([18]) a montré que la connaissance de la courbe n'est donnée que par un grand nombre de ces termes. Aussi était-il intéressant de rechercher, dans l'esprit de la représentation que LERAY ([13]) a développée en BE (cf. figure 6) une méthode simplifiant la compréhension des résultats.

CHAPITRE I

DESCRIPTION DE LA REPRESENTATION

Nous allons montrer qu'il est avantageux de porter $\lambda G/(1-|\eta|_r)$ en fonction de μG ; λ et μ sont des constantes que l'on peut choisir librement ; par exemple en posant $\lambda = \mu = 1$ la variable est gradient de vitesse de G ; en posant $\lambda = \mu = \frac{m}{6\eta_o}$ on fait apparaître la variable β et on obtient la loi 19.

En effet, en appliquant ce mode de représentation à la majorité des courbes expérimentales publiées à ce jour,

concernant aussi bien les particules rigides que les molécules en chaînes, nous avons constaté que les points expérimentaux se plaçaient sur des droites d'équation générale

$$\frac{\lambda\, G}{1 - |\eta|_r} = a'\, \mu\, G + b' \qquad (24')$$

Il est rarement intéressant de choisir $\lambda \neq \mu$ et on utilisera essentiellement la relation

$$\lambda G/(1 - |\eta|_r) = a\, \lambda\, G + b' \qquad (24)$$

où a et b' caractérisent le couple solvant-soluté. Cette représentation appelle les remarques suivantes :

- Dans l'équation 24 a est lié à la viscosité intrinsèque à $G = \infty$ par la relation (20) ; on dispoe par conséquent d'un moyen commode pour extrapoler à $G = \infty$. b' est relié à la pente à l'origine des courbes $|\eta|_r = f(\beta)$ par

$$(d|\eta|_r / dG)_{G=0} = -\lambda/b' \qquad (25)$$

L'application de cette dernière relation suppose que la relation 24 reste valable aux valeurs très faibles de G, ce qui n'est pas toujours le cas.

- Pour les valeurs de $|\eta|_r$ telles que $|\eta|_r > 0{,}9$ (faibles valeurs de G) on observe parfois des écarts à la loi 24 ; ces différences peuvent être dues à la grande sensibilité aux erreurs commises sur $|\eta|_r$ lorsque $1 - |\eta|_r \neq 0$; il faut remarquer cependant que ces écarts sont en accord qualitatif avec la théorie : comme les courbes $|\eta|_r = f(G)$ doivent avoir une pente initiale nulle, $G/(1 - |\eta|_r)$ doit augmenter très

fortement au voisinage de G = O. C'est pour cette raison que la représentation est qualifiée d'asymptotique. Toutefois la plupart de nos résultats ainsi que ceux d'autres auteurs ([36,39,63,69]) obéissent à la loi 24 dans tout l'intervalle de variation de G.

- L'équation 24 contient 3 inconnues : a, b' et $|\eta|_o$; il suffit donc en principe de déterminer trois valeurs suffisemment distinctes de $|\eta|$ pour pouvoir calculer $|\eta|_o$ à l'aide d'un système de 3 équations linéaires.

Dans ce qui suit nous allons montrer le bien fondé de cette représentation, et en donner des applications en utilisant essentiellement les résultats d'autres auteurs. Le cas des particules rigides sera examiné séparément de celui des macromolécules souples, et on recherchera chaque fois si la loi 24 est compatible avec les résultats théoriques.

CHAPITRE II

PARTICULES RIGIDES

1. Applications à la théorie

A. Le faisceau de droites

Les tables numériques de SCHERAGA ([4]) donnent les valeurs théoriques de $|\eta|$ en fonction de G/D et de p pour les ellipsoïdes de formes respectivement allongée et aplatie ; à partir de ces valeurs, nous avons porté $(G/D)/(1-|\eta|_r)$ en fonction de G/D. On constate (figures 36a et 36b) que pour des valeurs suffisemment élevées de G/D on obtient bien un faisceau

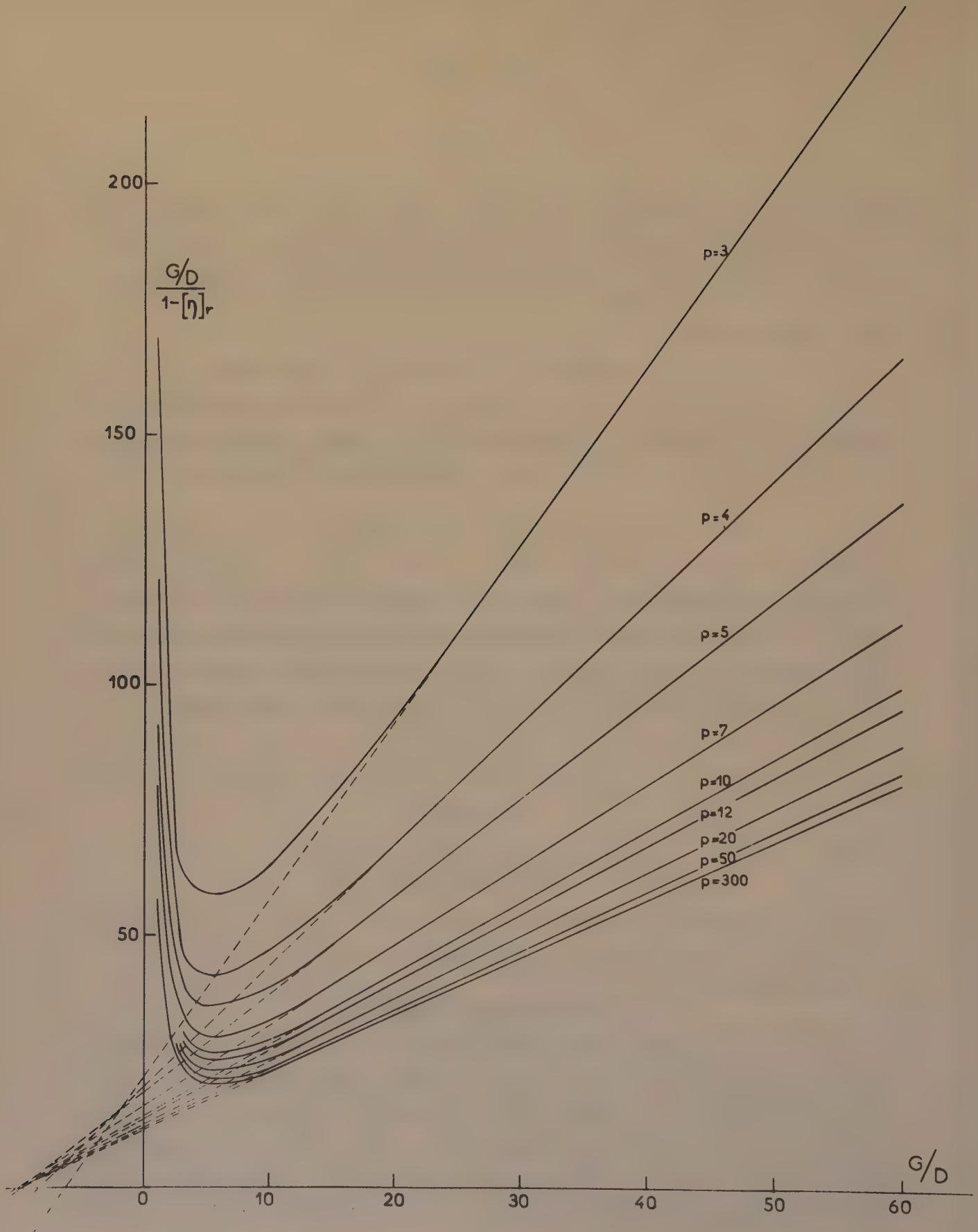


Fig. 36a - Loi 24 appliquée aux résultats théoriques ; cas des ellipsoïdes allongés.

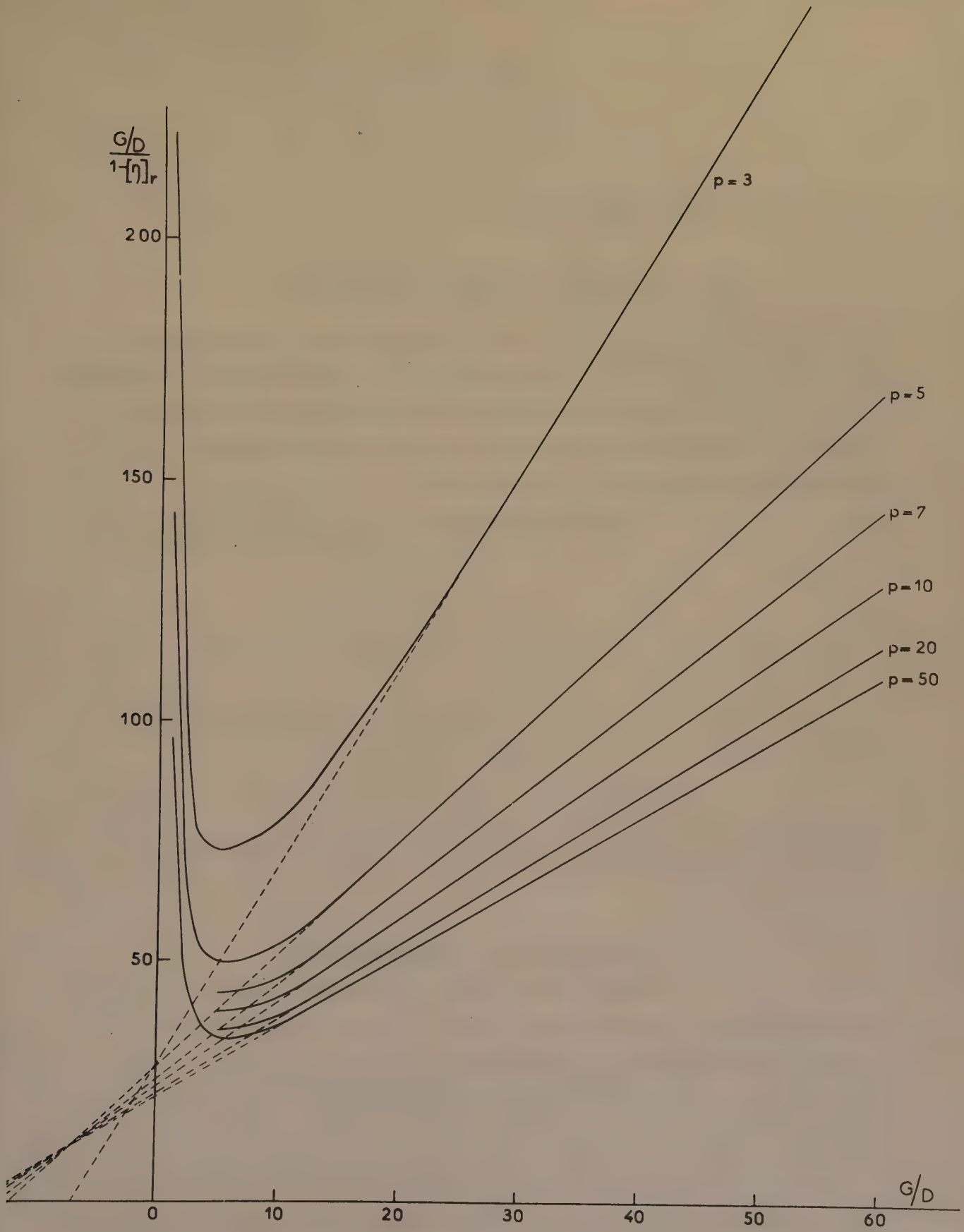


Fig. 36b - Loi 24 appliquée aux résultats théoriques ; cas des ellipsoïdes aplatis. p représente dans ce cas l'inverse de l'allongement.

de droites d'équation

$$(G/D)/(1 - |\eta|_r) = a(G/D) + B \qquad (26)$$

qui permet éventuellement une extrapolation des calculs de SCHERAGA pour G/D > 60. Pour $p \gtrsim 5$ (ellipsoïdes allongés) ou $1/p \gtrsim 5$ (ellipsoïdes aplatis) ces droites sont concourantes et leur pente ne dépend que de l'allongement ; on peut alors écrire :

- dans le cas des ellipsoïdes allongés

$$(G/D)/(1 - |\eta|_r) = a\left(\frac{G}{D} + \omega\right) \qquad (27)$$

avec $\omega = 9,8$ et $a \not\# 1,15 + 8,8\ p^{-3/2}$, $B = a\omega$ (27')

- et dans le cas des ellipsoïdes aplatis

$$(G/D)/(1 - |\eta|_r) = a\left(\frac{G}{D} + \omega\right) + \delta \qquad (28)$$

avec $\omega = 7$, $\delta = 11,3$ et $a \not\# 1,44 + 10,1\ (1/p)^{-3/2}$ (28')
$B = a\omega + \delta$.

B. Détermination de D et de p

L'utilisation des faisceaux précédents permet de simplifier la méthode de CERF ([6]) pour obtenir le coefficient de diffusion de rotation D et l'allongement p : la connaissance de la pente de la droite expérimentale d'équation 24 permet de calculer p au moyen des formules (27') et (28') (on pourrait également opérer par simple superposition de la droite avec celles du faisceau théorique). La connaissance de p fournit la valeur théorique de B, et la comparaison des équations 24 et 26 fournit entre B et l'ordonnée à l'origine expérimentale b'

la relation $B = b'.D$ d'où l'on déduit D.

C. Influence de la polydispersité

La représentation précédente permet d'évaluer l'influence de la polydispersité de la même façon que précédemment (II, ch.VI,5). Si par exemple on détermine la viscosité intrinsèque relative d'une solution polydispersée d'ellipsoïdes allongés, on obtient une quantité expérimentale $|\bar{\eta}|_r$ qui est une moyenne ; l'expérience montre que la loi 27 s'applique encore, et les constantes qui y figurent sont des moyennes. Nous écrivons alors :

$$\frac{G}{1 - |\bar{\eta}|_r} = \bar{a}G + \omega\,\overline{aD}$$

ou encore

$$|\bar{\eta}|_r = 1 - \frac{G}{\bar{a}G + \omega\overline{aD}} \qquad (29)$$

Chaque constituant du mélange sera affecté de l'indice i ; soit γ_i sa concentration en poids relative ($\sum_i \gamma_i = 1$). On sait que

$$|\bar{\eta}| = \sum_i \gamma_i\, |\eta|_i$$

d'où

$$|\bar{\eta}|_r = \frac{|\bar{\eta}|}{|\bar{\eta}|_o} = \frac{\sum_i \gamma_i\, |\eta|_i}{\sum_i \gamma_i\, |\eta|_{o,i}}$$

$$= \frac{1}{\sum_i \gamma_i\, |\eta|_{o,i}} \sum_i \gamma_i\, |\eta|_{o,i} \left(1 - \frac{G}{a_i G + \omega a_i D_i}\right)$$

et , en égalant cette expression à 29

$$\frac{|\bar{\eta}|_o}{\bar{a}G + \omega\overline{aD}} = \sum_i \frac{\gamma_i \, |\eta|_{o,i}}{a_i G + \omega a_i D_i} \qquad (30)$$

L'expression analytique D_i (p) est bien connue ([70]), A_i (p) est donné par l'expression (27') ; si l'on suppose que les particules ont même diamètre et même densité ρ on a :

$$\nu_o = \rho \, |\eta|_o$$

d'où

$$\frac{\rho \, |\bar{\eta}|_o}{\bar{a}G + \omega\overline{aD}} = \sum_i \frac{\gamma_i \, \nu_{o,i}}{a_i G + \omega a_i D_i}$$

Les tables de SCHERAGA permettent d'écrire, avec une approximation suffisante pour le but poursuivi

$\nu_o = 2 + 0{,}26 \; p^{1{,}65}$ (ellipsoïdes allongés)

$\nu_o = 1{,}3 + 0{,}676 \; (1/p)$ (ellipsoïdes aplatis)

En faisant respectivement tendre G vers l'infini et G vers zéro on obtient :

$$\frac{1}{\bar{a}} = \frac{1}{\sum_i \gamma_i \, \nu_{o,i}} \sum_i \frac{\gamma_i \, \nu_{o,i}}{a_i} \qquad (31)$$

et

$$\frac{1}{\overline{aD}} = \frac{1}{\sum_i \gamma_i \nu_{o,i}} \sum_i \frac{\gamma_i \nu_{o,i}}{a_i D_i} \qquad (32)$$

On voit que la connaissance de la fonction de distribution des particules suffit pour permettre le calcul complet ; inversement la connaissance de $\overline{a}$ et $\overline{aD}$ permet de déterminer les paramètres d'une équation de distribution imposée. En appelant p_i l'allongement des n_i particules du constituant i, on peut définir l'allongement moyen

$$< p > = \frac{\sum_i p_i n_i}{\sum_i n_i}$$

auquel correspondent les valeurs moyennes $< a >$ et $< aD >$; les formules 31 et 32 permettent de prévoir que l'expérience fournira $\overline{a} < <a>$ et $\overline{aD} < <aD>$, c'est-à-dire $\overline{p} > <p>$. Cette conclusion est utile dans la comparaison avec les résultats expérimentaux.

2. Applications aux expériences

A. Virus de la mosaïque du tabac (VMT)

La courbe obtenue par YANG ([71]) pour le VMT fournit une droite dans la représentation définie par la loi 24 pour les valeurs de $\eta_o G > 8$ dynes/cm^2. La méthode exposée au chapitre précédent fournit les valeurs p = 12 (a = 1,36) et D = 130 s^{-1}. La valeur de D ainsi déterminée est en bon accord avec celle obtenue par BE ([8]) ; l'application de la formule de BURGERS ([70]) qui donne D en fonction de p fournit alors p = 28 (en supposant le diamètre du bâtonnet de VMT égal à 150 Å) ;

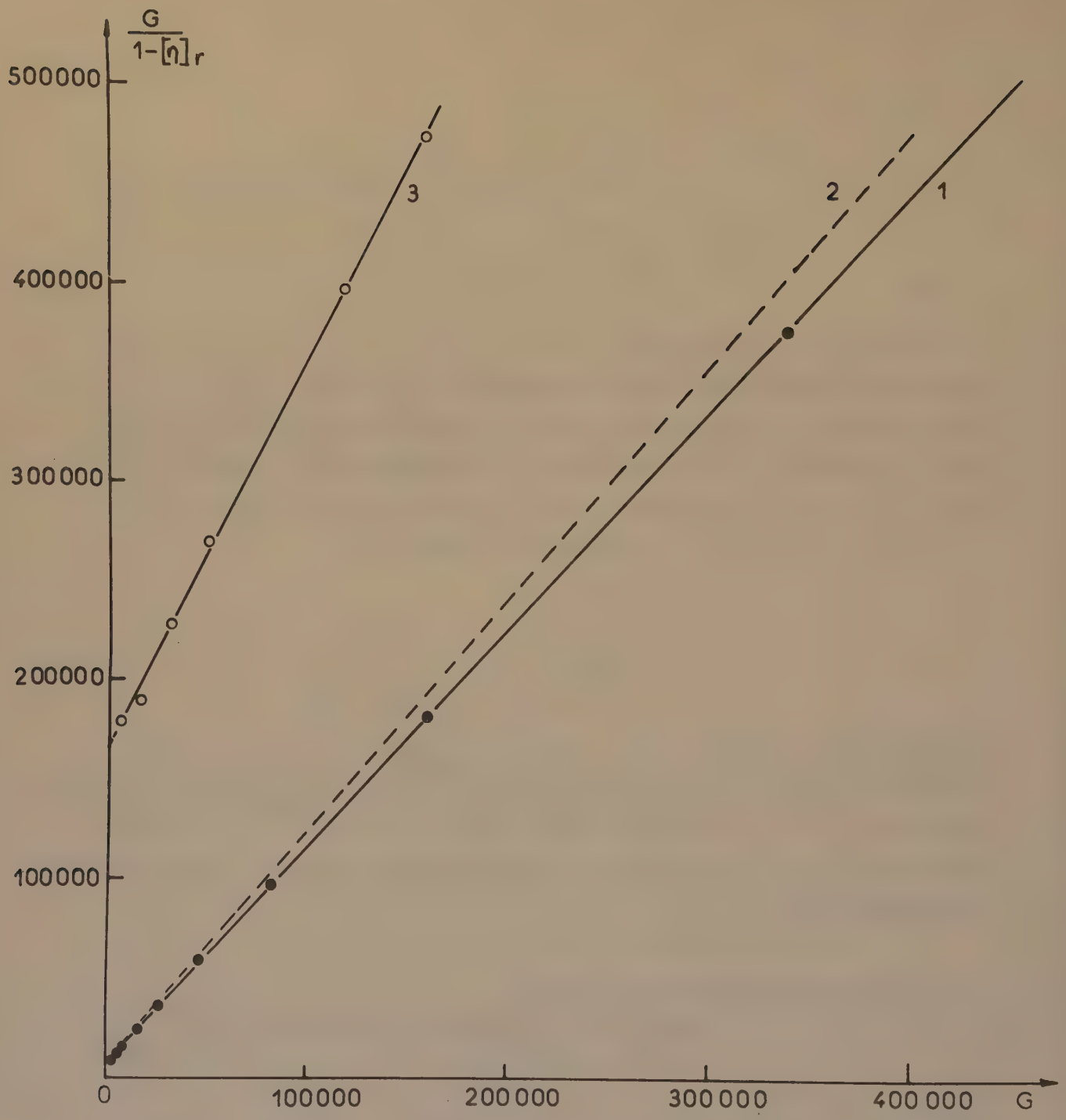


Fig. 37 - Loi 24 appliquée au PBLG ([5])

Courbe 1 : PBLG en solution dans le métacrésol (bâtonnet) ; $|\eta|_o$ = 290 cm^3/g

Courbe 2 : droite théorique limite de pente a = 1,15

Courbe 3 : PBLG en solution dans l'acide dichloracétique (pelote) ; $|\eta|_o$ = 119 cm^3/g.

compte tenu de la polydispersité, qui doit fournir une valeur $\overline{p}$ trop élevée, cette valeur est satisfaisante. Au contraire la valeur p = 12 obtenue directement est incompatible avec les résultats des autres techniques (effets Kerr, Maxwell).

B. Polyglutamate de benzyle L (PBLG)

Le PBLG peut se présenter selon la nature du solvant sous forme soit de bâtonnet rigide, soit de pelote ([67]). Les résultats de YANG ([5]) qui ont mis en évidence par VNN cette différence de comportement se prêtent bien à la transformation selon la loi 24 (figure 37).

En ce qui concerne la structure rigide, les mesures couvrent un domaine de gradients d'une étendue supérieure de plus d'une décade à celui des calculs de SCHERAGA. Les paramètres de la loi 24 sont ici a = 1,07 et b' = 7 000 ; comme la valeur théorique de la limite inférieure de a est 1,15, on ne peut pas déterminer la valeur de l'allongement ; par contre la valeur de b' conduit à D = 600 s^{-1}, valeur qui est en bon accord avec celle obtenue par d'autres techniques.

La figure 37 montre nettement la différence de comportement entre les deux structures. Cette différence se traduit en particulier pour la pelote par un comportement asymptotique à G = ∞ caractérisé par la valeur a ≠ 1,95 ; cette valeur est voisine de celles observées pour les macromolécules souples étudiées précédemment (II, ch. VI, 4).

On voit par conséquent que pour les particules rigides, la loi 24 permet de comparer commodément la théorie et l'expérience ; cette comparaison fournit des valeurs du coefficient de diffusion de rotation en bon accord avec celles obtenues par d'autres techniques ; au contraire les valeurs de l'allongement ainsi déterminées sont souvent aberrantes ; ce

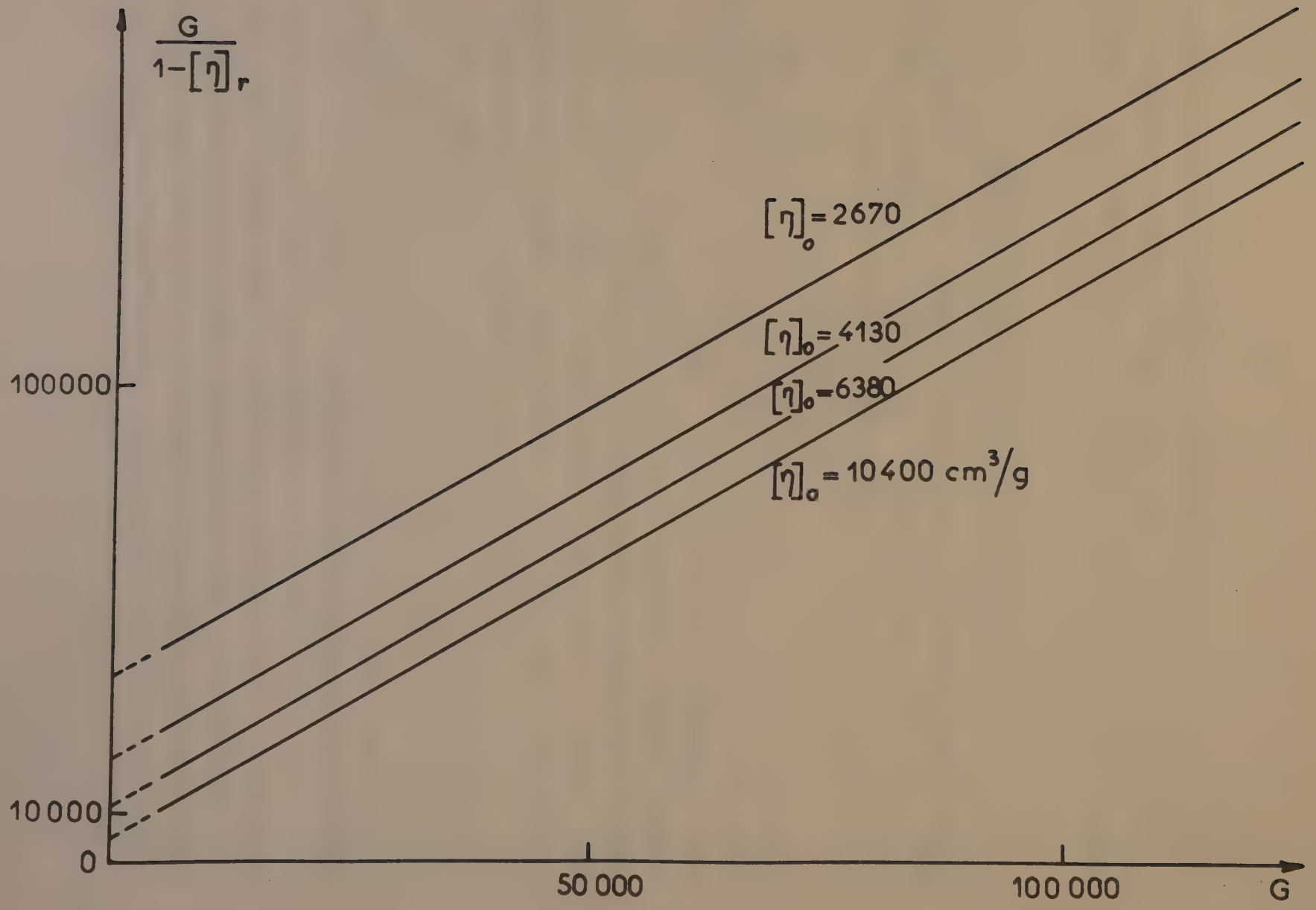


Fig. 38 - Loi 24 appliquée aux nitrocelluloses ([69]).

fait peut être dû soit à une insuffisance de la théorie, soit à une correspondance imparfaite entre la forme de la particule réelle et le modèle théorique.

CHAPITRE III

NITROCELLULOSES

La structure des nitrocelluloses n'est pas encore parfaitement élucidée ; on suppose généralement qu'il s'agit de chaînes rigides. LOHMANDER et SVENSSON ([69]) ont étudié par VNN une série de 5 fractions de nitrocelluloses dans l'acétate d'éthyle (dans cette étude les auteurs ont d'ailleurs signalé un mode de représentation obéissant à l'équation $|\eta| = |\eta|_\infty + \frac{\zeta}{\xi+G}$; cette équation se transforme aisément en la loi 24). En appliquant la loi 24 aux résultats ([69]) relatifs aux quatre masses les plus élevées qui fournissent l'effet non-newtonien le plus grand dans la représentation $|\eta|_r = f(G)$, on obtient un réseau de droites sensiblement parallèles, de pente a $\#$ 1,15. Cette pente est très voisine de la limite inférieure de la valeur théorique de a pour les ellipsoïdes rigides et très éloignée de celle observée pour les macromolécules souples (pour lesquelles généralement a > 1,80) ; on peut donc probablement attribuer la faible valeur de a à la rigidité des nitrocelluloses, combinée à une anisotropie de forme assez marquée.

On a remarqué en outre que l'ordonnée à l'origine obéit à la loi empirique :

$$b' \# 1{,}18.10^{10} \, |\eta|_o^{-1,6} \qquad (33)$$

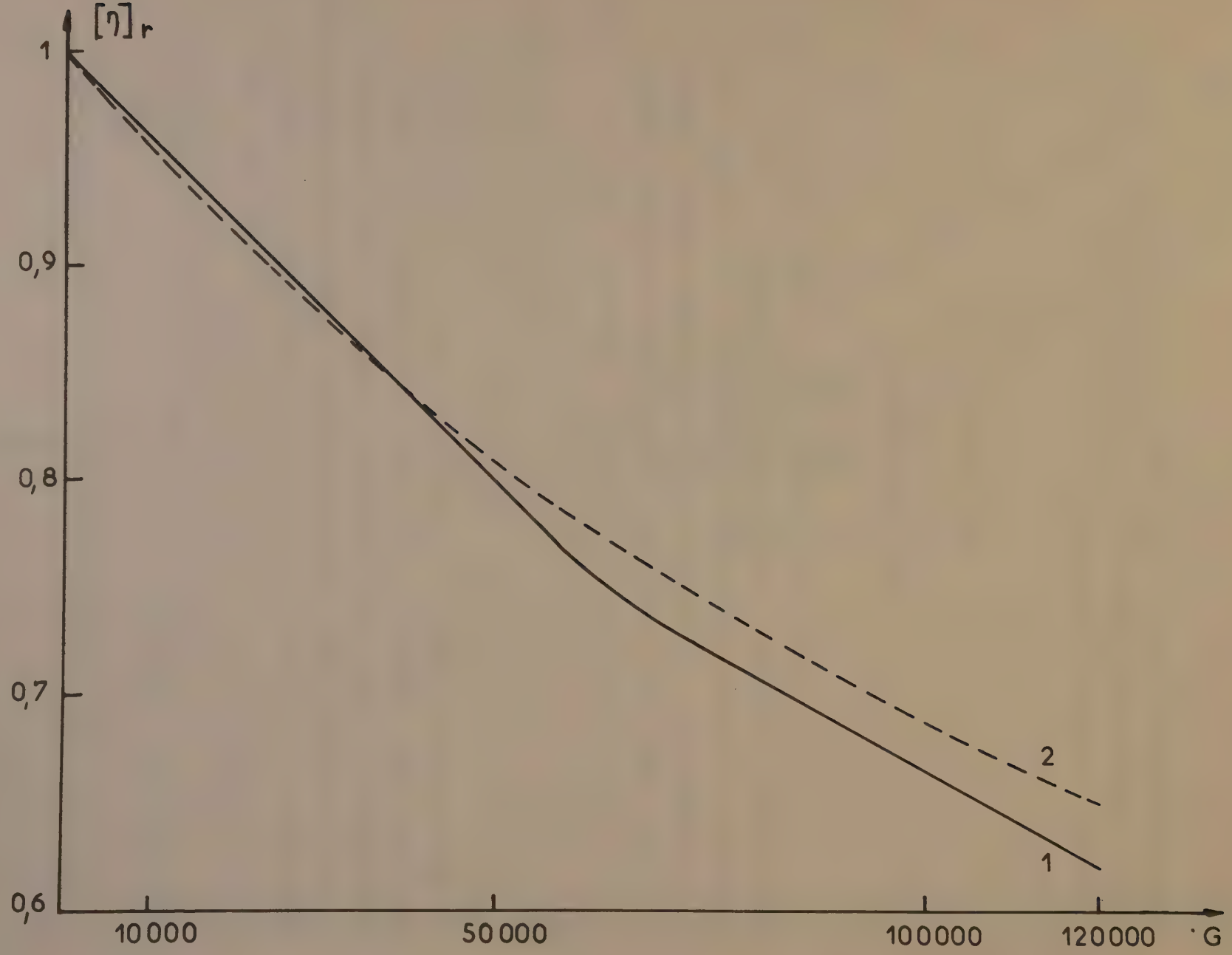


Fig. 39 - Nitrocellulose $|\eta|_o$ = 1010 cm^3/g

Courbe 1 : expérience. Courbe 2 : calcul

En utilisant a = 1,15 et la relation 33, et en sachant que $|\eta|_o$ = 1010 cm^3/g, on peut calculer avec une bonne approximation le comportement non-newtonien de la cinquième fraction (figure 39).

Il résulte de ce qui précéde que si l'on porte $G\,|\eta|_o^{1,6} / (1 - |\eta|_r)$ en fonction de $G\,|\eta|_o^{1,6}$ on obtient pour cette série de nitrocelluloses une droite universelle caractérisée par sa pente a = 1,15 et son ordonnée à l'origine $b' = 1{,}18.10^{10}$.

CHAPITRE IV

MOLECULES EN CHAINES

1. Applications à la théorie

Les courbes théoriques de CERF (figures 2 et 3) ont été transformées selon la loi 19 ; on obtient les figures 40, 40a, 41, 41b qui sont des réseaux de droites (en regard desquelles sont portées les valeurs de $\mathcal{M}/\mathcal{M}_{\eta_o}$) assez analogues à ceux des figures 35 et 36 ; la courbure qui apparaît toujours aux faibles valeurs de β n'a pas été tracée ; dans ce cas et si $\beta > 1$ la droite est remplacée par un trait discontinu.

Une relation empirique entre a et $\mathcal{M}/\mathcal{M}_{\eta_o}$ n'aurait probablement aucun sens et ne paraît d'ailleurs pas simple (a passe par un minimum lorsque $\mathcal{M}/\mathcal{M}_{\eta_o}$ décroît).

La variation des valeurs de b_t avec $\mathcal{M}/\mathcal{M}_{\eta_o}$ a déjà été représentée sur la figure 30. Pour $\mathcal{M}/\mathcal{M}_{\eta_o} \geq 20$ b_t se met approximativement sous la forme

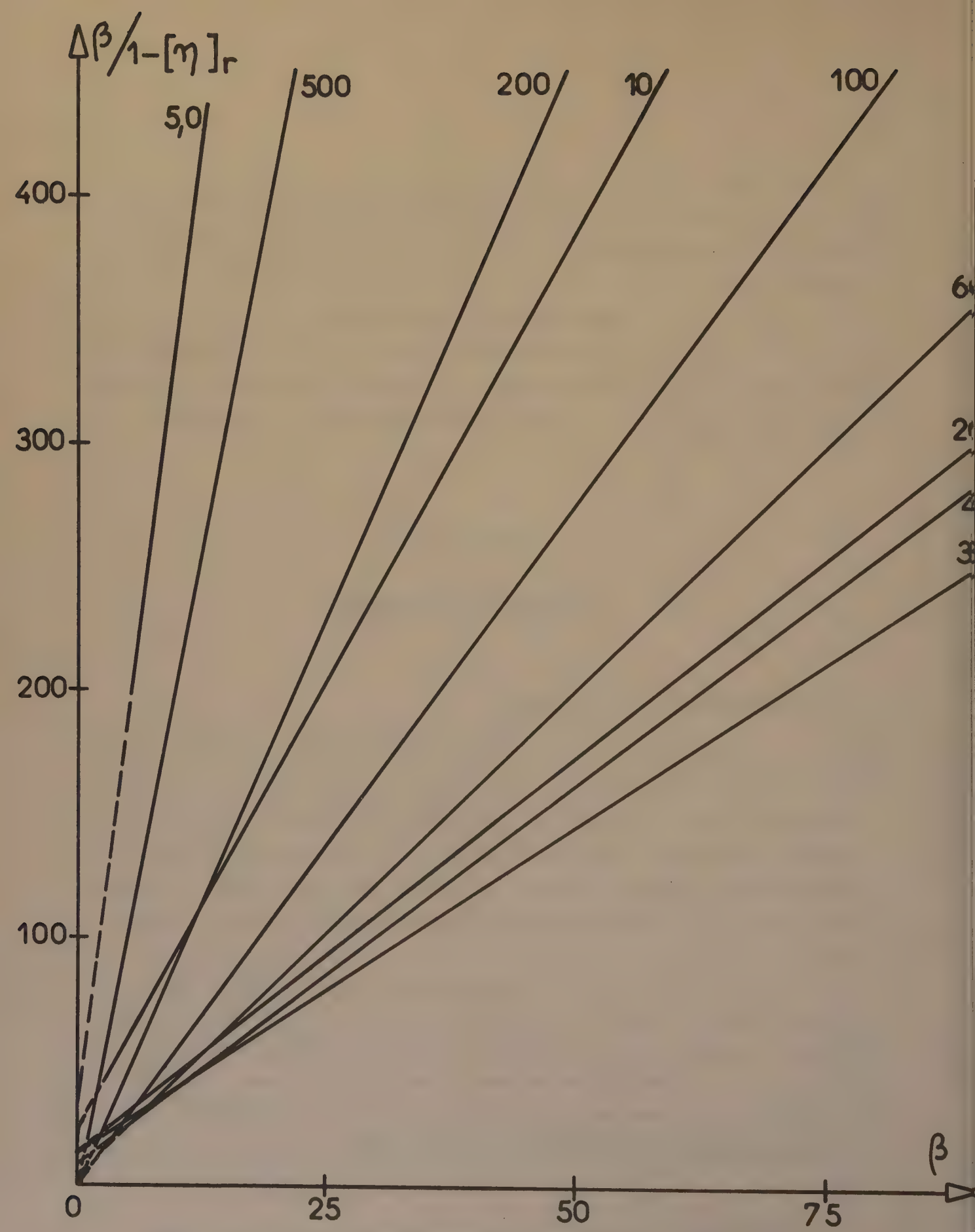


Fig. 40 - Loi 19 appliquée aux résultats théoriques de Cerf (18). Faibles interactions hydrodynamiques.

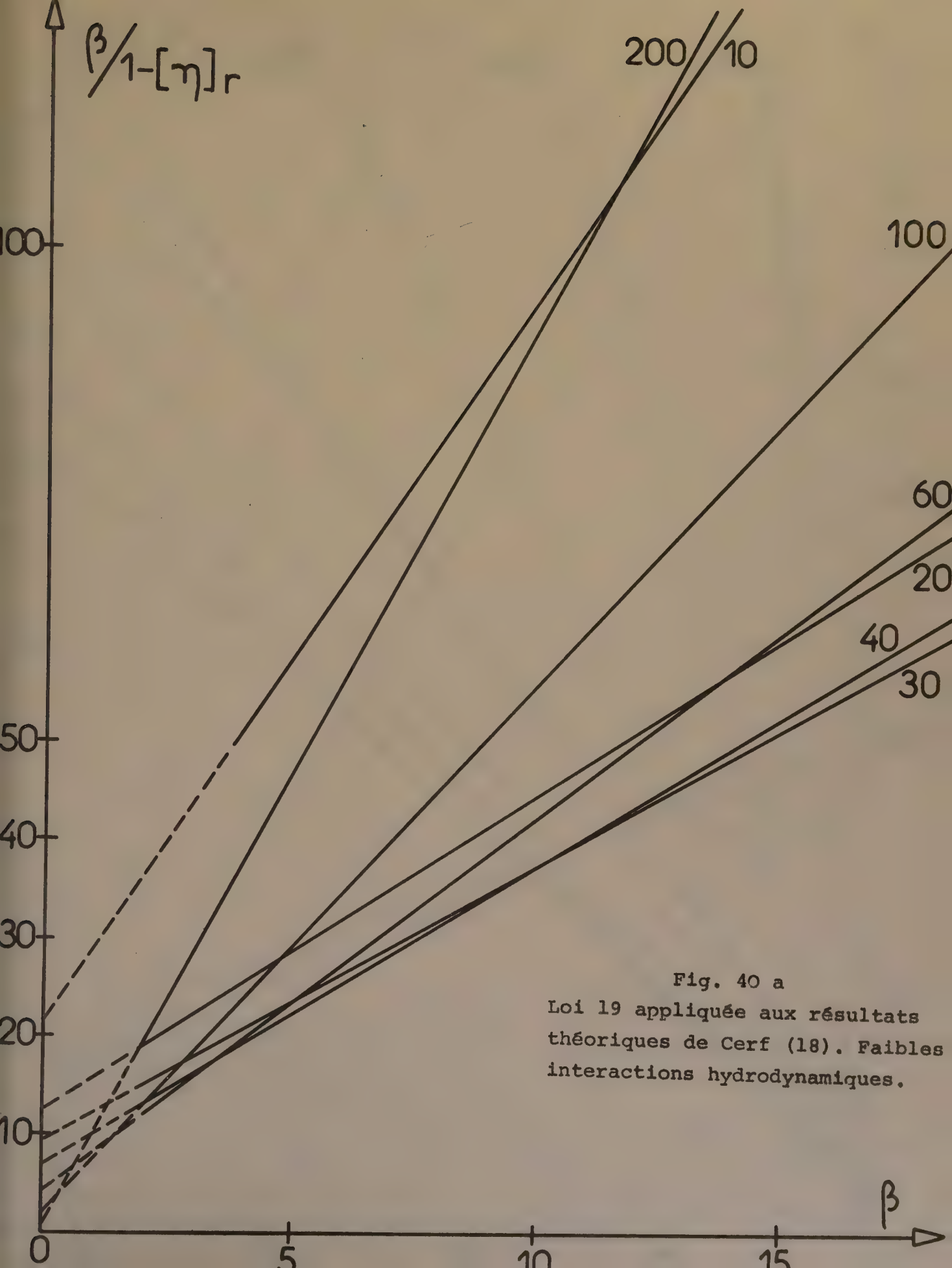


Fig. 40 a
Loi 19 appliquée aux résultats théoriques de Cerf (18). Faibles interactions hydrodynamiques.

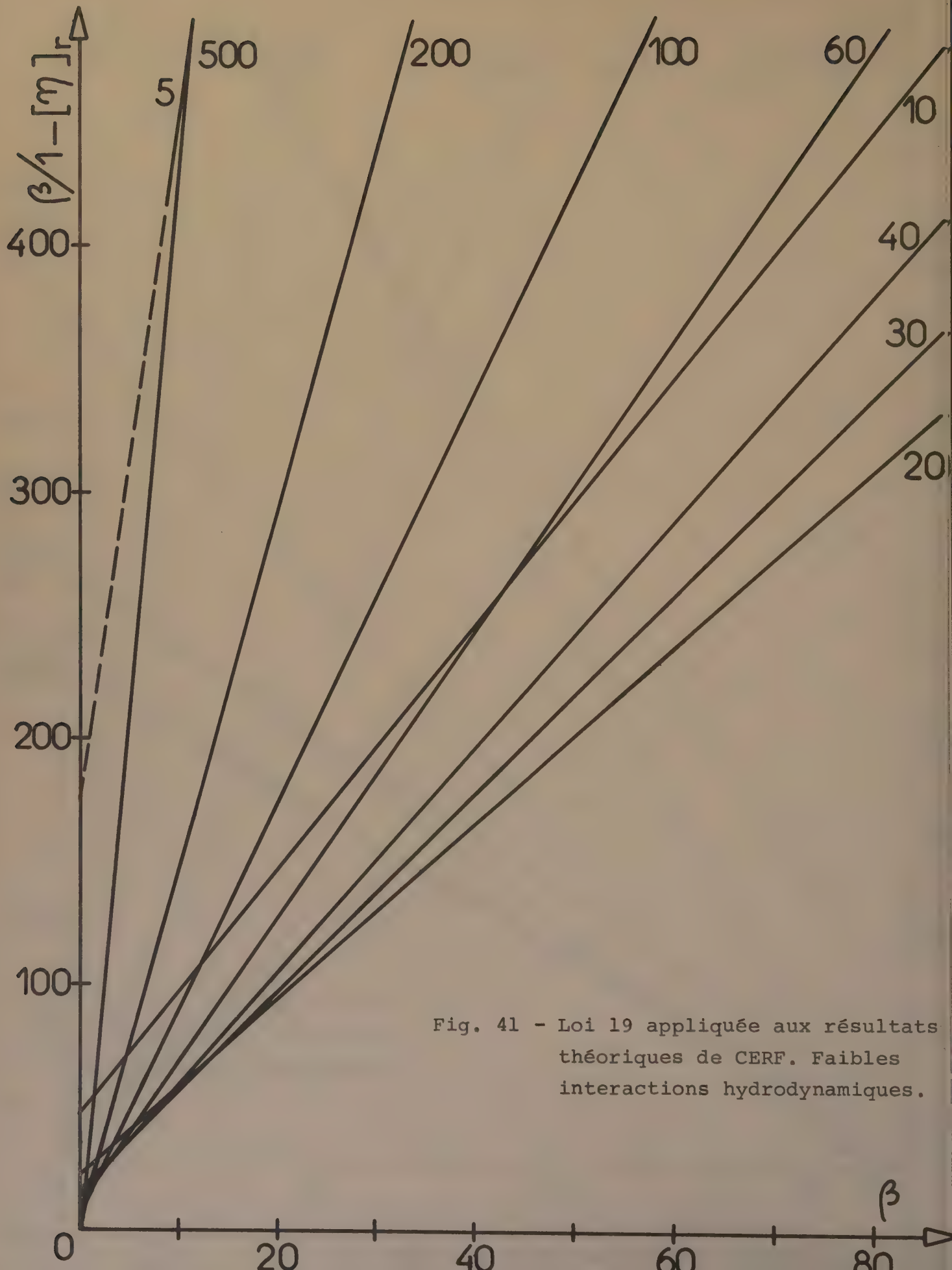


Fig. 41 - Loi 19 appliquée aux résultats théoriques de CERF. Faibles interactions hydrodynamiques.

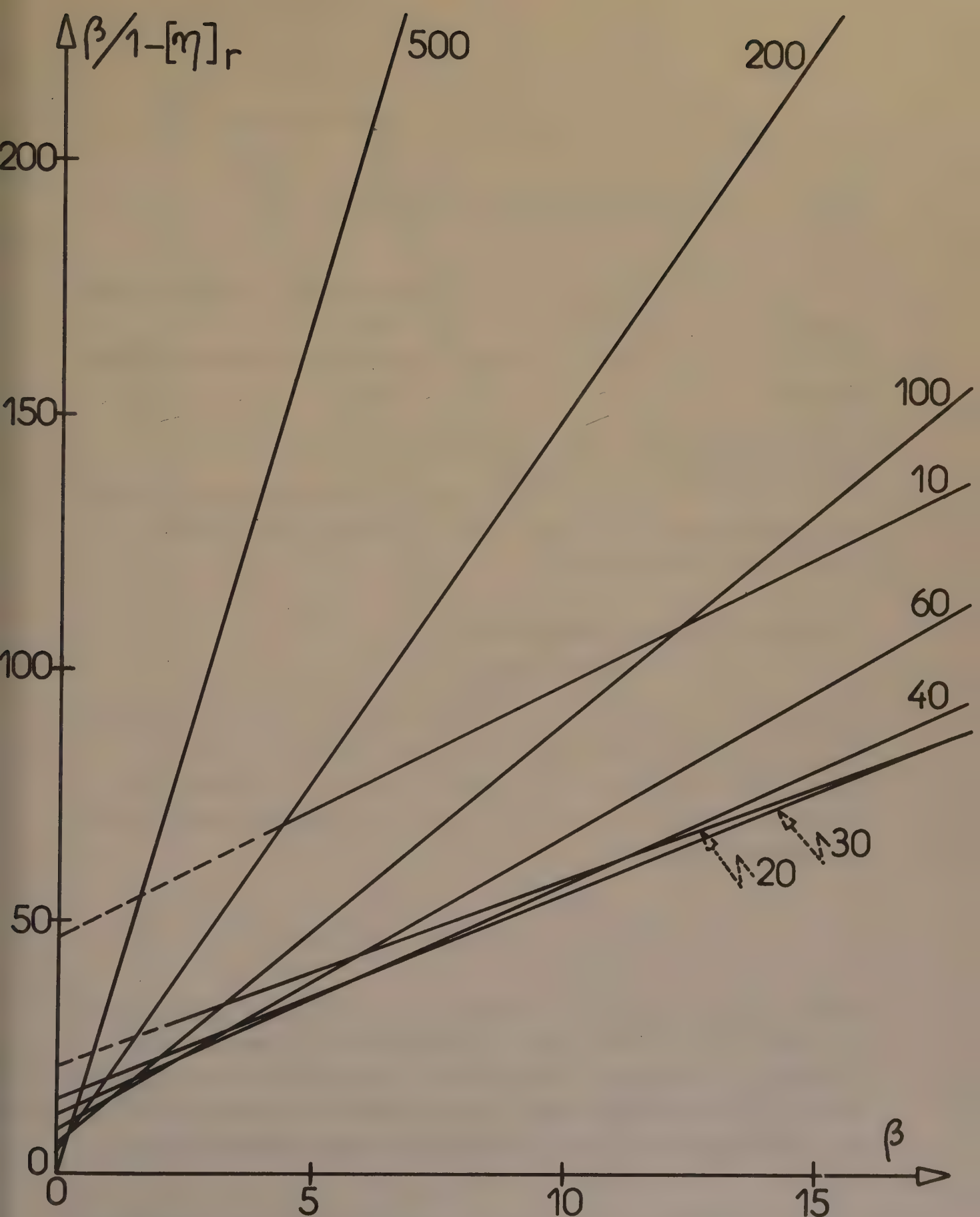


Fig. 41a - Loi 19 appliquée aux résultats théoriques de Cerf (18). Fortes interactions hydrodynamiques.

$$b_t = b_1 + b_2 / (\eta / \eta\eta_o) \qquad (34)$$

avec

- dans le cas des interactions hydrodynamiques fortes $b_1 = 2,5$ $b_2 = 360$
- dans le cas des interactions hydrodynamiques faibles $b_1 = -0,5$ $b_2 = 395$

ce qui indique que, dans une représentation du type 19, b_t doit être sensiblement proportionnel à $|\eta|_o$.

La plupart des résultats théoriques des autres auteurs obéissent également à la loi 19 pour les valeurs suffisemment élevées de β.

2. Applications aux expériences

A. Polystyrènes

De la même manière que dans le cas des nitrocelluloses, on peut montrer (figure 42) que les polystyrènes étudiés par COPIC ([35]) dans le benzène (fractions 1F11 $|\eta|_o = 840$ cm^3/g, 1F12 $|\eta|_o = 375$ et 1F2 $|\eta|_o = 295$ et le produit brut v.m $|\eta|_o = 667$ cm^3/g) sont bien représentés par l'équation générale

$$\frac{G\,|\eta|_o^{1,65}}{1 - |\eta|_r} = 2,16\,G\,|\eta|_o^{1,65} + 8.10^8 \qquad (35)$$

Cette équation permet de calculer avec une bonne approximation la courbe $|\eta|_r = f(G)$ pour la fraction 1F2 (figure 43). On constate en outre que l'équation 35 est valable pour le produit brut et pour les fractions, ce qui permet de penser que l'influence de la polydispersité est faible dans cette représentation.

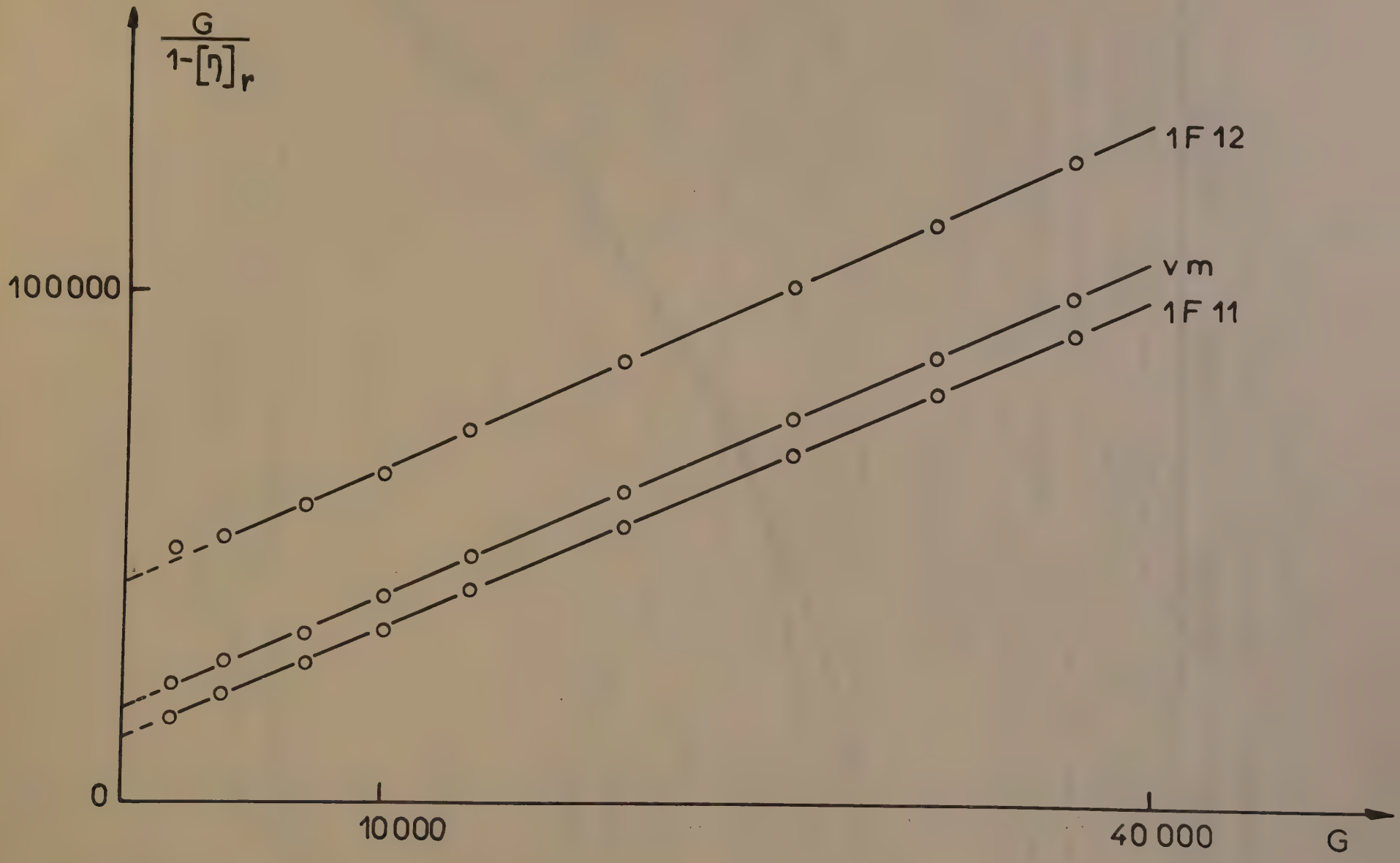


Fig. 42 - Loi 24 appliquée aux polystyrènes ([35]).

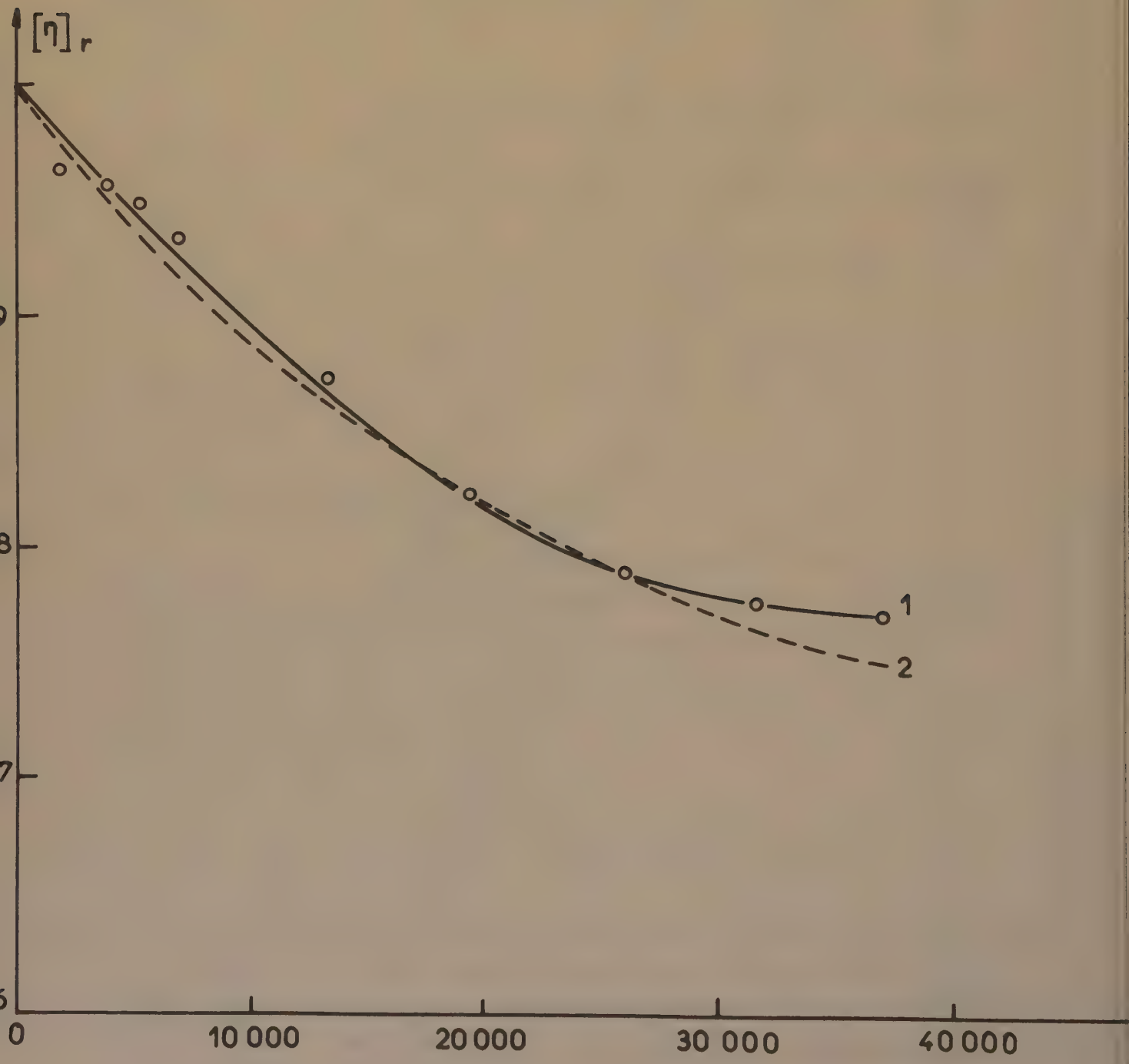


Fig. 43 - Polystyrène 1F2 ([35]). Courbe 1 : expérience.
Courbe 2 : calcul à partir de la loi 24.

A partir de la constante b' de l'équation 35 on peut calculer (relation 25) la constante b correspondante de l'équation 19, en déterminant la masse au moyen de la relation

$$|\eta|_o = 1{,}35.10^{-2}\ M^{0{,}71}$$

On trouve

$$b \neq 7{,}4.10^{-2}\ |\eta|_o^{0{,}74}$$

A partir de nos propres résultats, nous avons déterminé des relations analogues :

- pour les polystyrènes dans le toluène $b = 1{,}2.10^{-2}\ |\eta|_o$
- pour les polystyrènes dans la méthyléthylcétone $b = 0{,}52\ |\eta|_o^{0{,}6}$.

Ces relations sont en assez bon accord avec le résultat déduit de la théorie de CERF qui prévoit que b doit être sensiblement proportionnel à $|\eta|_o$ (équation 34).

B. Polyisoprènes

La loi 24 appliquée aux résultats de GOLUB ([39]) pour des polyisoprènes dans le benzène conduit également à des droites qui ne sont toutefois pas parallèles (figure 44). Le non parallélisme est peut-être dû à l'existence bien connue d'agrégats dans le polyisoprène ; ces agrégats, d'autant plus importants que la masse est plus élevée peuvent accroître la rigidité et l'encombrement de la molécule d'où un comportement non-newtonien plus prononcé (a plus petit) lorsque la masse augmente.

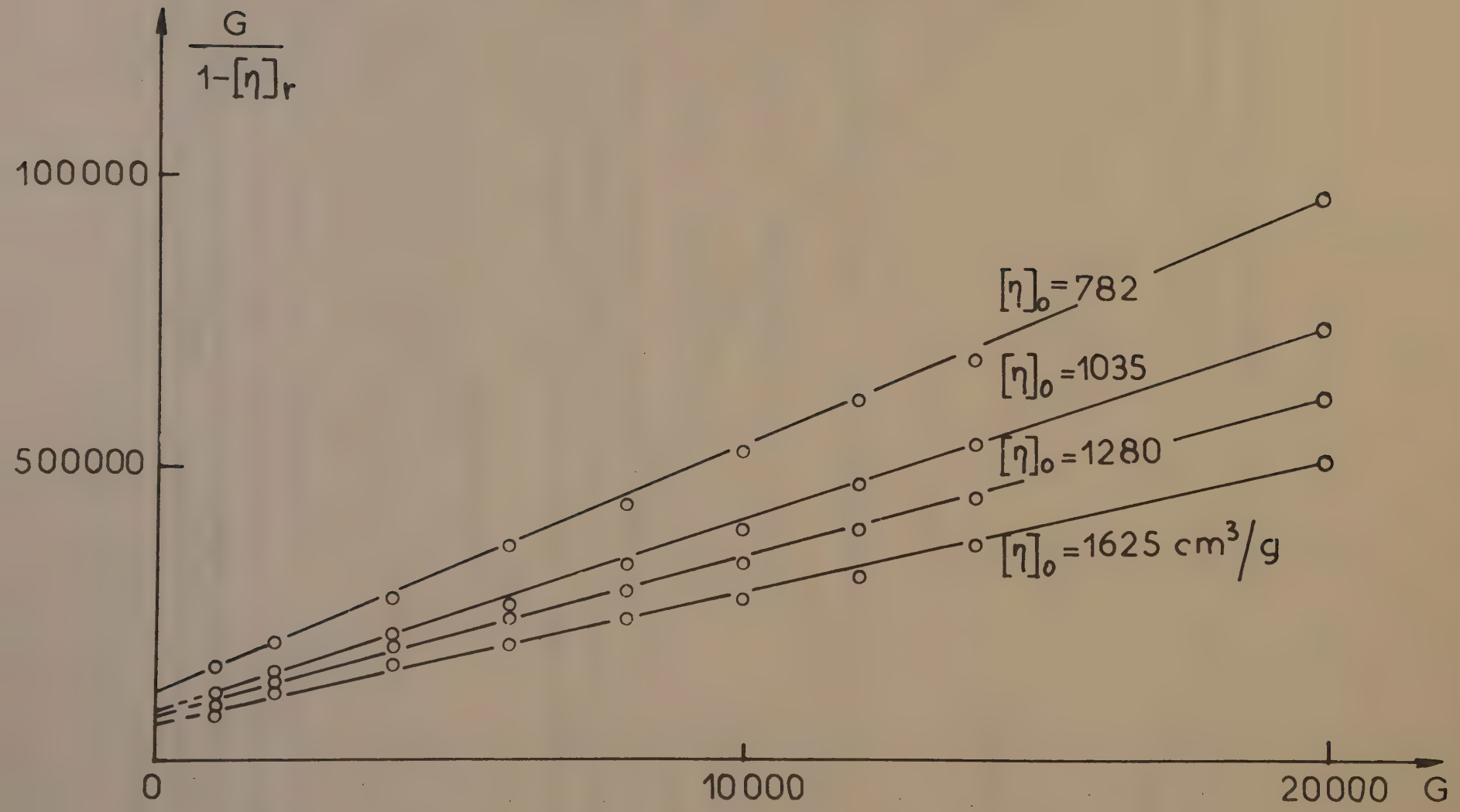


Fig. 44 - Loi 24 appliquée aux polyisoprènes ([39]).

CONCLUSIONS RELATIVES A L'EMPLOI D'UNE REPRESENTATION LINEAIRE

La représentation qui vient d'être décrite permet de mettre la majeure partie des résultats théoriques et expérimentaux de viscosité intrinsèque non-newtonienne sous une forme simple ne dépendant que de deux paramètres. Ces deux paramètres (a et b) permettent de calculer respectivement la valeur de $|\eta|_r$ à $G = \infty$ et la pente de la tangente initiale (ou inflexionnelle) des courbes $|\eta|_r = f(G)$. Les deux quantités ainsi déterminées, qui sont souvent difficiles à obtenir directement, conduisent, comme on l'a vu dans la partie principale de ce travail, à des observations sur la validité des théories et sur la configuration des polymères.

Dans le cas des ellipsoïdes rigides, il a été possible de trouver des relations empiriques entre les paramètres a, b, l'allongement p et la constante de diffusion de rotation D des particules ; la détermination expérimentale de p et de D par VNN s'en trouve facilitée.

Pour le polystyrène et les nitrocelluloses, on a montré que le comportement asymptotique de $|\eta|_r$ était indépendant de la masse sur un domaine couvrant environ une décade, alors que le paramètre b est directement relié à $|\eta|_o$ (sur un domaine de masse très étendu).

Enfin cette représentation rend possible le calcul de l'influence de la polydispersité.

A P P E N D I C E S

I. INFLUENCE DE LA POLYDISPERSITE SUR $(\Delta n/G)$, $(tg\,\alpha)_o$ et $|n|_o$

Cette influence sera calculée à partir de la distribution de LANSING et KRAEMER ([41]).

1. La distribution de LANSING et KRAEMER

Dans cette distribution le nombre dn de particules de masse comprise entre M et M + dM est donné par la relation

$$dn = n\,\pi^{-1/2}\,\exp - y^2\,dy \qquad (A)$$

où n est le nombre total de particules et où

$$y = s^{-1}\,\mathrm{Log}\,M/M_o \quad \equiv \quad M = M_o\,\exp\,s\,y \qquad (B)$$

avec $-\infty < y < +\infty$; dans ce qui suit les intégrales devront être considérées comme définies entre $-\infty$ et $+\infty$. M_o est la masse de référence, correspondant au maximum de dm/dM et s caractérise la largeur de la distribution.

Le poids dm de particules de masse comprise entre M et M + dM est

$$dm = m\,M_n^{-1}\,s^{-1}\,\pi^{-1/2}\,\exp - y^2\,dM \qquad (C)$$

m est la masse totale des particules et M_n est leur masse moyenne en nombre : $M_n = \sum_i n_i M_i / \sum_i n_i$, ou sous forme intégrale :

$M_n = \int M\, dn \,/\, \int dn$, d'où, par application de (A)

$$M_n = M_o \exp s^2/4 \qquad (D)$$

La masse moyenne en poids est définie de la même façon par

$$M_w = \int M\, dm \,/\, \int dm$$

d'où, au moyen de (C)

$$M_w = M_o \exp 3\, s^2/4 \qquad (E)$$

En combinant (B), (C) et (D), il vient

$$dm = m\, \pi^{-1/2} \exp - s^2/4 \exp (-y^2 + sy)\, dy \qquad (F)$$

et $M_w/M_n = \exp s^2/2$.

Dans les applications numériques, on considérera qua $M_w/M_n = 2{,}5$ d'où $s^2 \neq 1{,}83$.

2. Calcul de $(\overline{\frac{\Delta n}{G}})$

La formule (8) peut prendre la forme intégrale suivante

$$(\overline{\frac{\Delta n}{G}}) = \int \frac{\Delta n}{G}\, dn$$

or $\frac{\Delta n}{G} = q\, |n|_o = q\, K\, M^{\sigma}$ (cf. éq. 11)

(q, K et σ étant des constantes), d'où au moyen de (A)

$$\left(\overline{\frac{\Delta n}{G}}\right) = q\,K\,n\,\pi^{-1/2} \int M^{\sigma} \exp - y^2\, dy$$

$$= q\,K\,n\,\pi^{-1/2}\, M_o^{\sigma} \int \exp\,(-y^2 + \sigma s y)\, dy$$

$$= q\,K\,n\,M_o^{\sigma} \exp \frac{\sigma^2 s^2}{4}$$

Par application de (E), il vient

$$\left(\overline{\frac{\Delta n}{G}}\right) = q\,K\,n\,M_w^{\sigma} \exp\left(\frac{s^2\sigma}{4}\,(\sigma - 3)\right)$$

Or $\quad q\,K\,n\,M_w^{\sigma} = \left(\frac{\Delta n}{G}\right)_w$

d'où
$$\left(\overline{\frac{\Delta n}{G}}\right) = \left(\frac{\Delta n}{G}\right)_w \exp\left(-\frac{s^2\sigma}{4}\,(3 - \sigma)\right) \qquad (12)$$

L'application numérique a été calculée pour $\sigma = 0{,}7$.

3. Calcul de $(\overline{tg\,\alpha})_o$

La formule (6) peut se mettre sous la forme intégrale suivante :

$$(\overline{tg\,\alpha})_o = \int \left(\frac{\Delta n}{G}\right).(\overline{tg\,\alpha})_o\, dn \;/\; \int \left(\frac{\Delta n}{G}\right) dn$$

Le dénominateur de cette expression vient d'être calculé ; au moyen de la formule (3), le numérateur N devient :

$$N = \int \left(\frac{\Delta n}{G}\right).\left(u\,M\,|\eta|_o \eta_o / RT + v\,\mathcal{N}\right) dn$$

$$N = (q\,K^2 n\,\pi^{-1/2}\, M_o^{\sigma}\, u\,\eta_o / RT).\int M\,|\eta| \exp\,(-y^2 + \sigma s y)\, dy$$

$$+ qnvKQ\, M_o^{\sigma} \int M \exp\,(-y^2 + \sigma s y)\, dy$$

(où Q est la constante de proportionnalité entre $\mathcal{H}$ et M)
ou encore

$$N = (q\,K^2 n\,\pi^{-1/2}\,u\,\eta_o\,M_o^{1+2\sigma}/\,RT).\int \exp\,(-y^2 + (1+2\sigma)sy)dy + qKvQn\,M_o^{1+\sigma}\int \exp\,(-y^2 + (1+\sigma)sy)dy$$

L'intégration simple de cette relation, le remplacement de M_o par son expression en fonction de M_w et la division par $(\frac{\Delta n}{G})$ conduit à l'équation suivante :

$$(\overline{tg\,\alpha})_o = (u_w\,M_w\,|\eta|_{o,w}\,\eta_o\,/\,RT)\,\exp\frac{s^2}{4}(1+\sigma)(3\sigma+2) + v\,\mathcal{H}_w\,\exp\frac{s^2}{4}(1-\sigma) \qquad (13)$$

dont on peut comparer les termes avec une autre forme de $(\overline{tg\,\alpha})_o$

$$(\overline{tg\,\alpha})_o = \bar{u}\,M_w\,|\bar{\eta}|_o\,\eta_o\,/\,RT + v\,\mathcal{H}$$

dans laquelle figurent les quantités M_w et $|\bar{\eta}|_o$ déterminées expérimentalement ; on suppose par conséquent que dans le premier terme la polydispersité agit sur u et $|\eta|_o$, alors que dans le second seul $\mathcal{H}$ est affecté. On va voir que $|\bar{\eta}|_o$ peut également être calculé facilement.

4. Calcul de $|\bar{\eta}|_o$

Pour un mélange de n_i constituants de concentration en poids respectives γ_i on a l'expression

$$|\bar{\eta}|_o = \sum_i \gamma_i\,|\eta|_i\,/\,\sum_i \gamma_i$$

qui peut par conséquent se mettre sous la forme intégrale suivante :

$$|\bar{\eta}|_o = \int |\eta|_o \, dm \; / \int dm$$

d'où, en introduisant les équations (11) et (F)

$$\begin{aligned} |\bar{\eta}|_o &= K \int M^\sigma \exp(-y^2 + sy)dy \; / \int \exp(-y^2+sy)dy \\ &= K M_o^\sigma \int \exp(-y^2 + (1+\sigma)sy)dy \; / \int \exp(-y^2+sy)dy \\ &= K M_o^\sigma \exp(\frac{s^2}{4}(\sigma^2 + 2\sigma)) \end{aligned}$$

En tenant compte de la relation (E), il vient

$$|\bar{\eta}|_o = K M_w \exp -(\frac{s^2}{4}\sigma(1 - \sigma))$$

ou encore

$$|\bar{\eta}|_o = |\eta|_w \exp -(\frac{s^2}{4}\sigma(1 - \sigma))$$

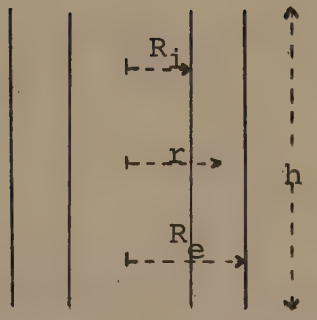
avec $s^2 = 1{,}83$ et $\sigma = 0{,}7$ on a

$$|\bar{\eta}|_o \neq |\eta|_w \; / \; 1{,}10$$

On voit que la valeur de la viscosité intrinsèque n'est pas très affectée par la polydispersité, lorsque la comparaison est effectuée avec un produit monodisperse dont la masse est égale à la masse moyenne en poids.

II. VISCOSIMETRE ROTATIF :

CORRECTION DU FROTTEMENT DÛ AU PALIER D'AIR



La force de frottement due au liquide sur la génératrice de rayon r et de hauteur h dans un écoulement de Couette est

$$F = \eta_o \frac{du}{dr} \cdot 2\pi rh = 2\pi rh\, \eta_o \frac{d(\omega r)}{dr}$$

où $\frac{du}{dr}$ est le gradient de vitesse produit par la vitesse angulaire ω ; on en déduit le couple de frottement

$$\Gamma_1 = 2\pi h \eta_o r^2 \frac{d(\omega r)}{dr}$$

Le couple de frottement dû au palier fluide peut s'écrire

$$\Gamma_2 = - k \omega_i R_i$$

nous le supposerons en effet propoetionnel à la vitesse angulaire ω_i du rotor de rayon R_i (rotor intérieur) ; k est une constante. On peut considérer en plus l'existence d'un frottement solide constant équivalent à un couple $\Gamma_3 = - s R_i$ mais un tel couple équivaut à diminuer d'une quantité constante le couple moteur Γ et n'est pas gênant dans la mesure d'une viscosité relative ; nous le négligerons par conséquent.

Ecrivons l'équilibre de ces couples avec le couple moteur Γ :

$$\Gamma + 2\pi h \eta_o r^2 \frac{d(\omega r)}{dr} - k \omega_i R_i = 0$$

d'où

$$\frac{d(\omega r)}{dr} = \frac{k \omega_i R_i - \Gamma}{2\pi h \eta_o r^2}$$

et puisque $(\omega_e . R_e) = 0$

$$\omega r = \frac{\Gamma - k \omega_i R_i}{2\pi h \eta_o} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{R_e}\right)$$

et

$$(\omega_i . R_i) = \frac{e}{2\pi h \eta_o R_i R_e} (\Gamma - k \omega_i R_i)$$

en posant $R_e - R_i = e$
Il vient alors

$$\omega_i \left(1 + \frac{ke}{2\pi h \eta_o R_i R_e}\right) = \frac{e\Gamma}{2\pi h \eta_o R_i^2 R_e} \quad (A)$$

La mesure au moyen de cet appareil à couple constant de deux viscosités η_1 et η_2 équivaut à déterminer les vitesses angulaires correspondantes ω_1 et ω_2, donc à mesurer les temps $t_1 = 2\pi/\omega_1$ et $t_2 = 2\pi/\omega_2$ nécessaires pour effectuer une rotation.

En appliquant aux liquides 1 et 2 la formule (A), il vient :

$$\frac{\omega_1}{\omega_2} = \frac{t_2}{t_1} = \frac{\eta_2}{\eta_1} \left(1 + \frac{ke}{2\pi h \eta_2 R_i R_e}\right) / \left(1 + \frac{ke}{2\pi h \eta_1 R_i R_e}\right)$$

soit, en posant $d = ke / 2 \pi h R_i R_e$

$$\frac{t_2}{t_1} = \frac{\eta_2 + d}{\eta_1 + d} \qquad (B)$$

Si les viscosités η_2 et η_1 sont connues, et que l'on a mesuré t_1 et t_2, on peut calculer d :

$$d = (\eta_2 t_1 - \eta_1 t_2)/(t_2 - t_1)$$

Application aux mesures avec des solutions de polymères

Si η est la viscosité d'une solution de concentration c dans le solvant de viscosité η_o, la formule B donne

$$\eta/\eta_o = t/t_o + \frac{d}{\eta_o}(t/t_o - 1)$$

d'où la viscosité spécifique :

$$\eta_{sp} = \eta/\eta_o - 1 = (t/t_o - 1)(1 + d/\eta_o)$$

En divisant par c et en passant à la limite pour $c \to 0$, il vient

$$|\eta| = |t|(1 + d/\eta_o) \qquad (15)$$

où $|t|$ est la valeur extrapolée à concentration nulle de la quantité $\frac{t - t_o}{t_o c}$.

III. RAPPELS SUR LES CORRECTIONS D'ENERGIE CINETIQUE ET D'ECOULEMENT NON-NEWTONIEN

1. Correction d'énergie cinétique

La formule de POISEUILLE de l'écoulement dans un tube capillaire cylindrique est

$$V/t = \pi\, h\, R^4/8\, L\, \eta$$

où V est le volume écoulé pendant le temps t, h la pression agissante, R et L respectivement le rayon et la longueur du capillaire et η la viscosité du liquide.

Cette formule n'est qu'approximative, et il a été nécessaire (COUETTE et HAGENBACH) d'introduire un terme correctif tenant compte du fait qu'une partie de l'énergie motrice n'est pas utilisée pour vaincre le frottement visqueux mais sert à fournir une vitesse au liquide (nous ne tiendrons pas compte, car elles sont négligeables dans notre cas, des corrections dues aux "effets de bouts" aux deux extrémités du capillaire et aux effets de drainage). De ce fait la viscosité η se met sous la forme :

$$\eta = \frac{\pi\, h\, R^4\, t}{8\, L\, V} - \frac{m\, \rho\, V}{8\, \pi L t} \qquad (A)$$

où m est une constante assez mal définie et ρ la densité du liquide. Si on considère deux liquides de viscosités η et η_o, il vient

$$\eta/\eta_o = t/t_o \left(\frac{1 - m\, V^2 \rho\, /\, \pi^2\, h\, R^4\, t^2}{1 - m\, V^2 \rho\, /\, \pi^2\, h\, R^4\, t_o^2}\right)$$

soit, en posant $B = m\,V^2\,\rho/\pi^2\,R^4$

$$\eta/\eta_o = t/t_o \left(\frac{1 - B / h\,t^2}{1 - B / h\,t_o^2}\right) \# \frac{t}{t_o}\left(1 + \frac{B}{h}\left(\frac{1}{t_o^2} - \frac{1}{t^2}\right)\right) \quad (B)$$

car nous avions toujours $B/ht_o^2 < 5.10^{-2}$.
La détermination de B est aisée ; en effet (A) peut s'écrire sous la forme

$$ht = 8\,\eta\,LV/\pi R^4 + m\rho V^2/\pi^2\,R^4\,t$$
$$= A + B/t$$

On voit par conséquent qu'en portant pour un liquide newtonien (tous nos solvants étaient newtoniens) ht en fonction de 1/t on obtient une droite de pente B. La figure 45 montre un exemple d'obtention de B. On voit aussi que B est proportionnel à la densité ρ ; c'est bien ce que nous avons constaté.

2. Correction d'écoulement non-newtonien

On appelle ainsi la correction due au fait que le gradient de vitesse le long d'un rayon du capillaire n'est pas constant ; ceci affecte les mesures faites avec des liquides non-newtoniens pour lesquels la viscosité dépend de G.
Le traitement détaillé donné dans le travail ([56]) fournit le rapport de la viscosité η du liquide non-newtonien à celle η_o du liquide newtonien que l'on aurait mesuré au moyen d'un appareil à gradient constant pour la tension de cisaillement $\tau_R = h\,R / 2\,L$ (tension maximum à la paroi du capillaire) :

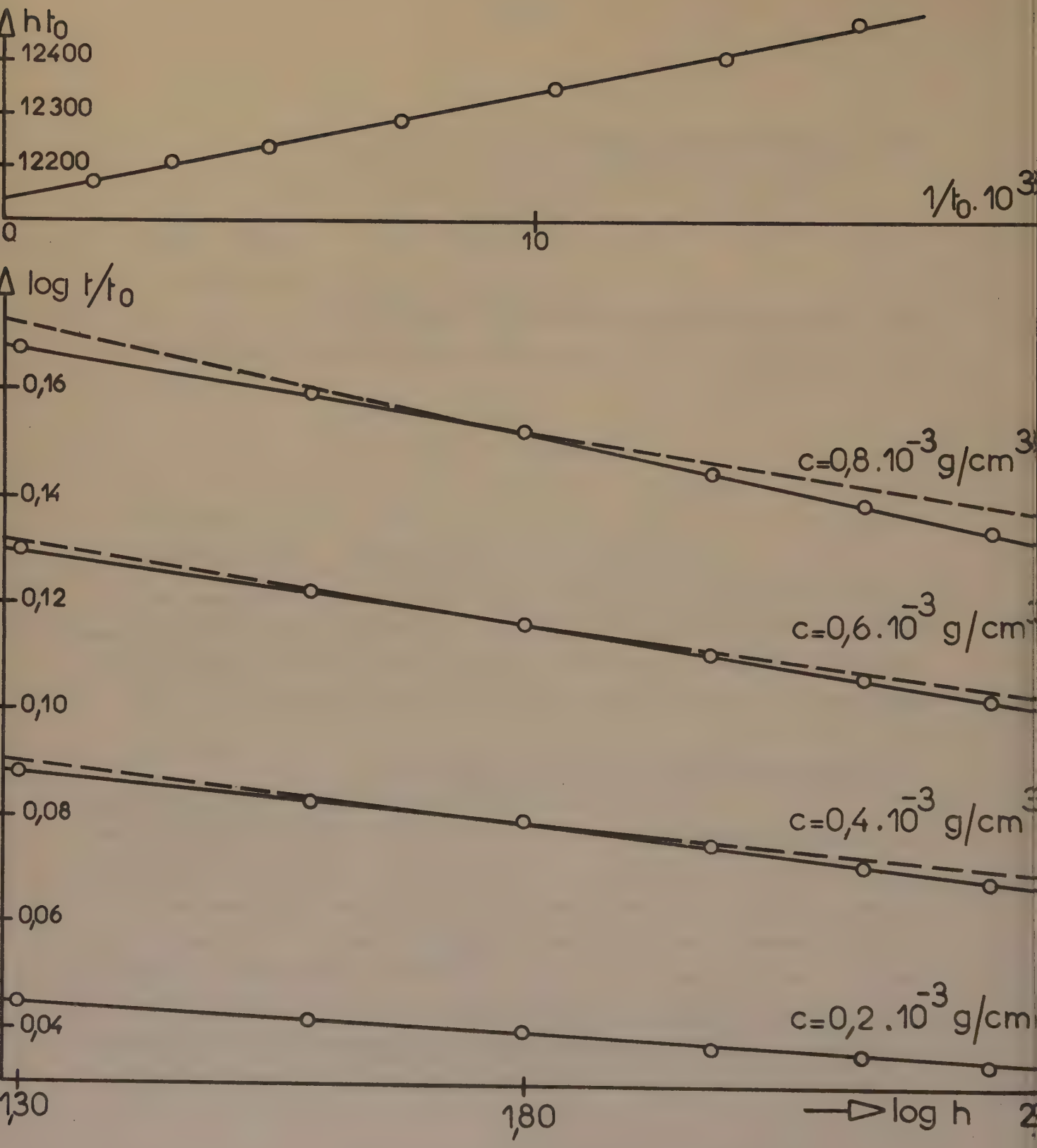


Fig. 45 - Corrections d'énergie cinétique et d'écoulement non-newtonien ; S3 dans le toluène.

$$(\eta/\eta_o)_{\tau_R} = t/t_o \left(1 - \frac{1}{4} \frac{d \log t/t_o}{d \log \tau_R}\right)^{-1}$$

où t et t_o sont les temps d'écoulement mesurés pour la pression h. $(d \log t/t_o)/(d \log \tau_R)$ se mesure en déterminant à la règle la pente des courbes représentant $\log t/t_o$ en fonction de $\log \tau_R$ ou de log h (figure 45). Dans notre cas cette détermination a toujours été assez facile car en raison des faibles concentrations employées la pente restait toujours assez faible ; cependant cette correction atteint souvent une valeur de quelques pourcents.

BIBLIOGRAPHIE

1. A. PETERLIN, Z. Phys. 1938, 111, 232

2. W. KUHN et H. KUHN, Helv. Chim. Acta, 1945, 28, 97

3. N. SAITO, J.Phys.Soc. Japan, 1951, 6, 297

4. H. SCHERAGA, J.Chem.Phys. 1955, 23, 1526

5. Y.T. YANG, J.Amer.Chem.Soc., 1958, 80, 1783

6. R. CERF, J.Chim.Phys., 1958, 65, 470

7. W. KUHN, H. KUHN et P. BUCHNER,
Ergebn. exakt. Naturwiss., 1951, 25, 1

8. J. LERAY, J.Chim.Phys., 1961, 58, 316

9. W. KUHN et H. KUHN, Helv.Chim. Acta, 1945, 28, 1533

10. R. CERF, J.Chim.Phys., 1951, 48, 59

11. R. CERF, Fortsch. Hochpol. Forsch., 1959, 1, 382

12. R. CERF, J.Chim.Phys., 1951, 48, 85

13. J. LERAY, J.Chim.Phys., 1960, 57, 323

14. V.N. TSVETKOV et V.P. BUDTOV,
Vysokomol. Soed., 1964, 6, 16

15. P.E. ROUSE, J.Chem.Phys., 1953, 21, 1272

16. B.H. ZIMM, J.Chem.Phys., 1956, 24, 269

17. R. CERF, J.Phys.Rad., 1958, 19, 122

18. R. CERF, C.R. Acad. Sc. Paris, 1967, 265 C

19. V.N. TSVETKOV et V.P. BUDTOV,
Vysokomol. Soed., 1964, 6, 1209

20. A. PETERLIN, J.Chem.Phys., 1960, 33, 1799

21. A. PETERLIN, Koll. Zeit., 1962, 182, 110

22. T.W. SELBY et N.A. HUNSTAD, A.S.T.M. Symp. de VNN Washington, Octobre 1960

23. E.W. MERRIL, A.S.T.M. Symp. de VNN - Washington D.C., Octobre 1960

24. S.P. BUROW, A. PETERLIN et D.T. TURNER, Polymer, 1965, 6, 35

25. M. FIXMAN, J.Chem.Phys., 1966, 45, 793

26. C. REINHOLD et A. PETERLIN, J.Chem.Phys., 1966, 44, 4333

27. A. PETERLIN et M. COPIC, J.Appl.Phys., 1956, 27, 434

28. M. COPIC, J.Chim.Phys., 1956, 53, 440

29. Y. CHIKAHISA et T. FUJUKI, J.Phys.Soc. Japan, 1964, 19, 2188

30. H. VAN OENE, J.Appl.Pol.Sc., 1965, 9, 2607

31. J.A. SUBIRANA, J.Chem.Phys., 1964, 41, 3852

32. Y. CHIKAHISA, J.Phys.Soc. Japan, 1966, 21, 2324

33. E. PASSAGLIA, Y.T. YANG et N.J. WEGEMER, J.Pol.Sc., 1960, 47, 3

34. L.J. SHARMAN, R.H. SONES et L.H. CRAGG, J.Appl.Phys. 1953, 24, 703

35. M. COPIC, J.Chim.Phys., 1957, 54, 348

36. U. LOHMANDER et R. STROMBERG, Makr.Chem., 1964, 72, 143

37. M. BOHDANECKY et J. EXNER, Coll.Czechoslov.Chem., 1956, 21, 1584

38. O.V. KALLISTOV, J.Techn.Fiz., 1959, 29, 70

39. M. GOLUB, J.Phys.Chem., 1956, 60, 431

40. M. DAUNE, Thèses, Strasbourg, 1958

41. W.D. LANSING, et E.O. KRAEMER, J.Am.Chem.Soc., 1935, 57, 1369

42. V.N. TSVETKOV : dans Bacon Ke, Newer Methods of Polymer Characterization (Interscience Publishers)

43. J. LERAY, G. SCHEIBLING et Ph. GRAMAIN, J.Chim.Phys., 1963, 60, 1396

44. W. PILNICK, Thèses, Zurich, 1946

45. C. SADRON, J.Phys.Rad., 1938, 9, 381

46. H. JANESCHITZ-KRIEGL, Makr.Chem., 1959, 33, 55

47. F. DEBEAUVAIS, Ph. GRAMAIN et J. LERAY, I.U.P.A.C. Symp., Prague 1965

48. C.E. CHAFFEY, J.Chim.Phys., 1966, 63, 1379

49. U.N. TSVETKOV et E. FRISMAN, J.Techn.Fiz., 1959, 28, 12

50. P.J. FLORY, Principles of Polymer Chemistry (Cornell University Press)

51. J.C. MOORE, J.Pol.Sc., 1964, A2, 835

52. A. DONDOS et D. PATTERSON, J.Pol.Sc., 1967, 5, A-2, 230

53. VAN DER WYCK et K.H. MEYER, J.Chim.Phys., 1935, 32, 549

54. C. VALLET, Thèses, Strasbourg, 1952

55. J.H. PARKINGTON, "Advanced treatise of physical chemistry" (Longmans), I, p. 562

56. H. VAN OENE et L.H. CRAGG, J.Pol.Sc., 1962, 57, 209

57. M.L. HUGGINS, J.Am.Chem.Soc., 1942, 64, 2716

58. G.V. SCHULTZ et F. BLASCHKE, J.Prakt.Chem., 1964, 158, 130

59. D.J. MEAD et R.M. FUOSS, J.Am.Chem.Soc., 1942, 64, 277

60. A.F. MARTIN, 103e Symp. Am.Chem.Soc., 1942

61. F.W. IBRAHIM, J.Pol.Sc., 1965, A3, 469

62. H. EISENBERG, J.Pol.Sc., 1957, 25, 257

63. S. CLAESSON et U.LOHMANDER, Makr.Chem., 1961, 44-46, 461

64. O. QUADRAT, M. BOHDANECKY et P. MUNK, I.U.P.A.C. Symp., Prague 1965

65. R. BERGER, Makr.Chem., 1967, 102, 24

66. U. LOHMANDER, Makr.Chem., 1964, 72, 159

67. M.A. STAHMAN, Polyaminoacids, Polypeptides and Proteins (the University of Wisconsin Press)

68. P. MOHA, G. WEILL et H. BENOIT, J.Chim.Phys. , 1964, 61, 1240

69. U. LOHMANDER et A. SVENSSON, Makr.Chem., 1963, 65, 202

70. J.M. BURGERS, Verband der Kong. Nederl. Akad. v. Wet. af Naturwk., D1, 16 n°4, ch. 3 (1938)

71. Y.T. YANG, J.Am.Chem.Soc., 1961, 83, 1316

Une partie de ce travail a fait (ou fera prochainement) l'objet des publications suivantes :

- Biréfringence d'écoulement :

  C. WOLFF, J.Chim.Phys., 1960, 57, 712

- Etudes expérimentales de la viscosité non-newtonienne des macromolécules en chaînes souples :

  C. WOLFF, J.Chim.Phys., 1962, 59, 413

  C. WOLFF, C.R.Acad.Sc., Paris 1967, 264 C, 1364

  C. WOLFF, à paraître au J.Chim.Phys.

- Interprétation de l'origine de l'effet non-newtonien des macromolécules en chaînes souples :

  C. WOLFF et R. CERF, C.R.Acad.Sci., Paris 1967, 265 C

  R. CERF et C. WOLFF, à paraître au Eur.Pol.J.

- Représentation asymptotique linéaire des mesures de viscosités non-newtoniennes

  C. WOLFF, C.R.Acad.Sci., Paris 1962, 254, 4269

  C. WOLFF, J.Chim.Phys., 1962, 59, 1174

Propositions données par la Faculté
ou, éventuellement, seconde Thèse :

"SUR LES PROPRIETES FERROMAGNETIQUES DES ALLIAGES NICKEL-CUIVRE"

Strasbourg, le 2 Octobre 1967
Le Président du Jury,

H. BENOIT

Vu et permis d'imprimer
Strasbourg, le 2 Octobre 1967
Le Doyen,

J.H. VIVIEN